

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE**



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E
DELLE STRUTTURE**

XXI CICLO (2005-2008)

**Studio degli effetti dei nuovi metodi di trattamento
sulle proprietà funzionali e strutturali dei materiali
polimerici per il Food Packaging**

Coordinatore

Ch.mo Prof. Domenico Acierno

Candidato

Dott. Lucia Sansone

Tutor:

Ch.mo Prof. Giuseppe Mensitieri

Alla mia Famiglia

Siam giunti alla fine... il sipario di questa “avventura” si sta abbassando lentamente, come in una bellissima commedia di Eduardo... una persona qualunque, che arriva a toccare il cielo con un dito... ma *“gli esami non finiscono mai”*....

... e di colpo ecco si riapre per i saluti ed i ringraziamenti della protagonista... “io” sostenuta da tutte le persone che in questi tre anni mi hanno circondata in un girotondo di affetto e mi hanno spronata ed incoraggiata a non mollare mai, anche quando gli uragani delle insicurezze inondavano il mio cuore.

Ora ve li presento a modo mio... ed ecco a voi... un

Grazie al mio maritino: **Antonio Stile** *“solo un grande uomo rende grande una donna”*, grazie per aver condiviso con me i problemi di questi anni, di aver ascoltato le mie idee che purtroppo sono tante... troppe, che mi fanno compagnia, alcune anche stupide. Grazie per la pazienza nell’impaginazione di questa tesi... grazie per tutte le volte che ti coinvolgo in qualcosa che non ti interessa... grazie per quando ti trascuro per il lavoro... grazie per le nostre cose belle e i nostri mattoncini... grazie perché questa tesi e questo titolo, che non mi sembra vero, è anche tuo. Grazie.

Grazie ai miei genitori: **Mamma Dora e Papá Ernesto** *“grazie a loro sono come sono”*, grazie per avermi incoraggiata a perseguire questa strada non sempre in discesa, per avermi aiutata e aver realizzato con i loro sacrifici i miei sogni. Grazie.

Grazie a mio Fratello: **Luigi** *“con lui non ho mai avuto un litigio...immaginate un po’... un grande fratello”* anche se ha la testa più dura della mia, ed è più insicuro di me, ed anche molto più bravo, generoso ed intelligente di me, deve imparare ad avere pazienza ed a saltare gli ostacoli. Grazie.

Grazie al mio prof.: **Giuseppe Mensitieri**, *“un grande”*, grazie per la pazienza, la fiducia, la bontà d’animo... grazie per questa grande opportunità.

Grazie al mio tecnico di lab.: **Alessandra Aldi**, *“una gran voce...”*, grazie per l’amicizia, la lealtà, i consigli, le chiacchiere, grazie di cuore dell’aiuto e dell’incoraggiamento.

Grazie a **Marika**: *“da una grande incomprensione... una grande amicizia”*, grazie per la compagnia e l’amicizia, porterò sempre nel cuore il nostro “viaggio”, le risate, la tristezza e la stanchezza di quei giorni.

Grazie a **Mario**: *“un gran tecnico”*, che insieme a Gennaro “San” mi hanno circondata di affetto.

Grazie a **Valeria**: *“dolcezza è il mio motto”*, per il suo sorriso e la sua comprensione.

Grazie a **Francesco**: Ciccio *“si risolve tutto”*, ed è vero, niente è impossibile per noi.

Grazie a **Cristina**: *“simpatia e dolcezza”* sono il nostro motto; abbiamo iniziato insieme e stiamo finendo insieme questa avventura, tra corsi e corse in auto...

Grazie al Prof.: **Ernesto Di Maio** *“uno di noi... me”*, per la sua amicizia, i suoi consigli e grazie per avermi “scelta”.

Grazie a **Maria Rosaria Marcedula**, *“il coraggio di dimostrare affetto”*, per la nostra amicizia ormai decennale, mi conosce da quando avevo 20 anni (oggi ne ho 30), mi ha visto crescere e maturare.

Grazie a **Paola Desidery** *“il coraggio di essere una gran donna”*, la mia dolce e cara amica che mi ha consigliato, mi ha aiutato a superare i momenti difficili, mi ha fatto un po' da mamma, quando ho sbagliato mi ha ammonito, quando ho fatto bene mi ha premiato. Grazie per avermi aiutato. Grazie.

Tra tante mamme universitarie non poteva mancare un papà: Grazie a Sig. **Gianni Albano** *“il mio secondo papà”*, che come ogni papà si adira se sbaglio, si preoccupa per me, del mio futuro, e poi torno sempre tra le sue braccia.

Grazie a tutti voi di cuore anche se non vi ho citato, grazie a tutta la mia cara famiglia Universitaria e del CNR.

Un grazie speciale ed un augurio speciale va alla mia amica **Lara Aiello** *“sarai una grande.....”*, il tuo regalo già me l'hai dato... mi hai reso felice... non sai quanto e spero di poter provare presto la tua grande gioia, sarà il mio regalo per noi.

Un grazie speciale va a **Monica e Gianpiero** *“un sogno che si realizza... il mio”* speriamo vada bene... ho una gran paura..., ma può anche andare male (spero di no), ma siete ormai della famiglia...gioie e dolori...

Un grazie speciale a **Gigi Boccia** *“zietta”*, a **Carmela, Antonio, a mamma Carolina** e a chi è ormai lontano con il corpo, ma vicino al mio cuore, sebbene mi mancano le nostre chiacchiere animate...

Un grazie speciale a mio **Nonno** *“so di somigliarti tanto”* e spero che tu possa essere sempre orgoglioso di me...

Il sipario ora cala, anche questa avventura è giunta al termine, sono pronta come sempre ad iniziarne una nuova Storia... ma ho una gran malinconia nel cuore, so che qualcosa sta cambiando, io sto crescendo, anche se rimango sempre una curiosona e mentre il cuore è triste per qualcosa che sta finendo, la mente viaggia lontano, cercando nuove mete. Il sipario è calato un inchino e mi congedo da voi tutti.

Grazie a tutti...

Indice

Indice	I
Premessa	1
Introduzione	2
Novel Q – Nuovi metodi di trasformazione per la produzione e la distribuzione di alimenti ad alta qualità e sicuri.	2
Film per l’imballaggio	3
Proprietà chimiche	4
Proprietà fisiche	9
Proprietà termiche	9
Proprietà elettromagnetiche	10
Proprietà meccaniche	10
Le proprietà diffusionali dei materiali di packaging	11
L’imballaggio e le sue funzioni tecniche e di marketing	13
Funzioni tecniche	15
Funzioni di marketing	16
I principali materiali da imballaggio e problematiche annesse	17
I materiali e le loro caratteristiche	17
Le tecnologie ad alta pressione	19
Fattori di disattivazione	21
Processi di disattivazione	21
Il processo di sterilizzazione	21
Le innovazioni ed i vantaggi del HPP	23
La tecnologia del HPP ed i principi di funzionamento	25

Il trattamento ad alta pressione sui materiali polimerici	27
Effetti collaterali	29
Riflessioni generali sul trattamento ad alta pressione per la sterilizzazione	29
Il Plasma	30
Effetti del plasma su substrati polimerici	34
I vantaggi della tecnologia al plasma atmosferico per applicazioni nell'imballaggio flessibile	35
Riflessioni generali sulla sterilizzazione al plasma nel packaging alimentare	35
Finalità dello studio di tesi	36
Capitolo I	38
Film polimerici per l'imballaggio alimentare	38
1.1 Materiali commerciali biodegradabili	38
1.1.1 Acido polilattico (PLA)	41
1.1.2 IL POLI (ϵ -CAPROLATTONE) (PCL)	44
1.2 Film commerciali	46
1.2.1 Il polietilene (PE)	46
1.2.2 Il Polietilentereftalato (PET)	50
1.3 Fenomeni di trasporto	52
1.3.1 Cenni teorici sui fenomeni di trasporto	52
1.3.2 Processo di solubilizzazione	54
1.3.3 Processo di adsorbimento	55
1.3.4 Processo di diffusione	57
1.3.4.1 Diffusione di particelle a basso peso molecolare	57
1.3.4.2 Parametri che influenzano la diffusione	59
1.3.5 Processo di permeazione	60
1.3.5.1 Parametri che influenzano la permeabilità	64
1.3.6 Cenni di comportamenti non fickiani: effetti viscoelastici dei polimeri	66
Bibliografia	71

Capitolo II	72
--------------------	-----------

Modelli matematici	72
---------------------------	-----------

2.1 Modelli matematici per la descrizione della termodinamica di assorbimento e le proprietà di trasporto di massa di sostanze a basso peso molecolare nei materiali per il packaging.	72
---	-----------

2.1.1 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri gommosi e la modellazione del comportamento PVT	72
--	----

2.1.1.1 La teoria Sanchez-Lacombe	72
-----------------------------------	----

2.1.1.2 La teoria Simha-Somcynsky	77
-----------------------------------	----

2.1.2 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e la modellazione del comportamento PVT	80
--	----

2.1.2.1 La teoria di non equilibrio per i polimeri vetrosi (NETGP)	80
--	----

2.1.3 Modelli matematici, per interazioni specifiche tra polimero e penetrante	83
--	----

2.1.3.1 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri gommosi e modellazione del comportamento PVT.	83
--	----

2.1.3.1.1 Teoria SAFT	83
-----------------------	----

2.1.3.1.2 Modello NHBR di Panayiotou	85
--------------------------------------	----

2.1.3.2 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e la modellazione del comportamento PVT.	85
---	----

2.1.3.2.1 Sviluppo di modelli per la predizione dei cambiamenti strutturali dei polimeri vetrosi	85
--	----

2.1.3.3 Sviluppo di modelli per il calcolo della diffusività del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e gommosi.	86
---	----

2.1.3.3.1 Assorbimento in polimeri	87
------------------------------------	----

2.1.3.3.2 Il modello di Duda-Vrentas	88
--------------------------------------	----

2.1.3.3.3 Isoterme di assorbimento	93
------------------------------------	----

2.1.3.3.4 Calcolo diffusività polimeri gommosi	97
--	----

2.1.3.3.5 Calcolo diffusività polimeri vetrosi	98
--	----

Bibliografia	100
---------------------	------------

Capitolo III	101
<i>Tecniche di misura sperimentale</i>	101
3.1 Misure di permeabilità	101
3.2 Misure di solubilità al vapor d'acqua	105
3.3 Analisi termiche (DSC)	108
Capitolo IV	112
<i>Materiali commerciali non trattati</i>	112
4.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali	112
4.1.1 Analisi termiche	112
4.2 Proprietà barriera	115
4.2.1 Prove di assorbimento al vapor d'acqua	121
4.2.2 Analisi PVT	123
Capitolo V	132
<i>Materiali commerciali biodegradabili non trattati</i>	132
5.1 Caratterizzazione dei film polimerici commerciali biodegradabili	132
5.1.1 Analisi termiche	133
5.2 Proprietà barriera	134
5.2.1 I materiali biodegradabili "Novel"	136
5.2.2 Prove di assorbimento al vapor d'acqua	137
5.2.3 Analisi PVT	139
Capitolo VI	146
<i>Materiali commerciali trattati al plasma</i>	146
6.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali trattati al cold plasma	146
6.1.1 Analisi termiche	146

6.2	Proprietà barriera	148
6.2.1	Prove di assorbimento al vapor d'acqua	153
Capitolo VII		156
Materiali commerciali biodegradabili trattati al plasma		156
7.1	Caratterizzazione film polimerici commerciali biodegradabili trattati al cold plasma	156
7.1.1	Analisi termiche	156
7.2	Proprietà barriera	158
Capitolo VIII		162
Materiali commerciali trattati all'alta pressione		162
8.1	Caratterizzazione film polimerici commerciali trattati all'alta pressione	162
8.1.1	Analisi termiche	163
8.2	Proprietà barriera	165
8.2.1	Prove di assorbimento al vapor d'acqua	171
Capitolo IX		175
Materiali commerciali biodegradabili trattati all'alta pressione		175
9.1	Analisi termiche	175
9.2	Proprietà barriera	176
9.2.1	Prove di assorbimento al vapor d'acqua	180
Capitolo X		182
Prove Ottiche		182
10.1	Setup sperimentale	182
10.2	Realizzazione del sensore	184
10.3	Assorbimento	185

10.3.1	Valutazione dello spessore del film e dell'indice di rifrazione _____	186
10.3.2	Legame tra la concentrazione e l'indice di rifrazione _____	189
10.3.3	Descrizione dell'esperimento ottico su LLDPE al 3% in toluene _____	190
Capitolo XI _____		195
Preparazione e caratterizzazione di confezioni di carote _____		195
11.1	Preparazione di confezioni di carote trattate ad alta pressione _____	195
11.1.1	Pastorizzazione _____	196
11.1.2	Sterilizzazione _____	198
11.1.3	Risultati sperimentali parziali _____	202
11.1.3.1	Analisi termiche _____	202
11.1.3.1.1	Campioni pastorizzati _____	202
11.1.3.1.2	Campioni sterilizzati _____	207
11.1.3.2	Proprietà barriera _____	213
Conclusioni _____		217

Premessa

Il packaging alimentare rappresenta un fattore chiave nella conservazione degli alimenti, da materiale usato come semplice contenitore, diventa sempre più un mezzo in grado di ridurre la velocità di decadimento qualitativo del prodotto, proteggendolo dalla contaminazione microbiologica e chimica.

Ovviamente affinché tali procedimenti di stabilizzazione degli alimenti raggiungano l'obiettivo di prolungare la shelf-life, la progettazione o la scelta dei materiali e dei sistemi di confezionamento deve essere particolarmente oculata. È necessario quindi conoscere le caratteristiche del prodotto da conservare e quelle dei materiali impiegati nel packaging, considerando tutte le possibili modificazioni che possono verificarsi nel periodo intercorrente tra la produzione ed il consumo.

Al fine di salvaguardare la salute del consumatore e le caratteristiche qualitative dell'alimento, è fondamentale conoscere la costituzione chimica ed il comportamento dei materiali utilizzati, nonché la natura e l'entità delle eventuali contaminazioni dovute a fenomeni di migrazione, cessioni di componenti ed additivi del materiale polimerico.

Introduzione

Novel Q – Nuovi metodi di trasformazione per la produzione e la distribuzione di alimenti ad alta qualità e sicuri.

Il lavoro svolto in questa tesi è parte del progetto europeo “Novel Q”. Tale progetto partito nel 2006, consta di trenta partner che studiano e sperimentano non solo le innovazioni nel prodotto alimentare, ma anche nella conservazione e nell’imballaggio, in modo da garantire prodotti che conservino le loro caratteristiche nel tempo.

Il progetto prevede l’utilizzo di nuovi processi per il trattamento dei prodotti alimentari e dei film plastici per imballaggio, commerciali e non:

- ✓ alta pressione (HPP) per la pastorizzazione e sterilizzazione;
- ✓ applicazione di campi elettrici pulsati (PEF) per l’eliminazione di specie patogene;
- ✓ plasma freddo (cold plasma);

I prodotti alimentari da studiare (carote, pomodori, fragole, mele e broccoli); sono stati scelti al fine di valutarne le variazioni della struttura, del colore, del comportamento degli allergeni, la qualità e la conservazione del valore nutrizionale.

L’obiettivo generale del progetto Novel Q è formulare soluzioni strategiche per la tecnica e la ricerca di base al fine di sviluppare nuovi sistemi di lavorazione, così da migliorare la qualità, incrementare l’innovazione e prolungare la *shelf life* dell’alimento, senza alterare le condizioni organolettiche dell’alimento.

All'interno di questo progetto, questo lavoro di tesi si colloca nello studio e caratterizzazione delle proprietà chimico fisiche e di trasporto dei film per l'imballaggio, commerciali e non, trattati e non.

Film per l'imballaggio

Il mercato di prodotti alimentari richiede imballaggi caratterizzati da un'elevata barriera all'ossigeno ed al vapor acqueo (elementi critici per la buona conservazione dei prodotti imballati facilmente deperibili) e di elevata qualità, in grado di soddisfare le aspettative dei consumatori. L'imballaggio, un tempo considerato solo utile a proteggere il prodotto, si è trasformato in un importante strumento di marketing, comunicazione e vendita. Attraverso il packaging si parla al consumatore, si forniscono informazioni utili per l'utilizzo corretto del bene acquistato.

I materiali utilizzati per produrre imballaggi ed oggetti destinati al contatto con gli alimenti costituiscono una famiglia non molto numerosa, ma eterogenea di *solidi* con caratteristiche differenti. È quindi indispensabile disporre di sistemi di caratterizzazione delle diverse specificità dei materiali.

La conoscenza delle proprietà e delle prestazioni dei materiali che si impiegano per realizzare imballaggi alimentari è di fondamentale importanza per effettuare una corretta scelta del tipo di protezione da offrire al prodotto.

La scelta del materiale, comunque, è di capitale importanza perché gli errori commessi nella selezione del materiale possono avere ripercussioni molto gravi in termini economici o sul piano della qualità del prodotto confezionato. E' dunque assolutamente opportuno avere un'adequata conoscenza di quelle proprietà dei solidi, che possono guidare nella valutazione o nella scelta del materiale da utilizzare per uno specifico tipo di confezionamento.

Le proprietà possono essere schematicamente divise in:

- *chimiche*: variano a seguito di reazioni irreversibili e si riferiscono alla natura chimica dei materiali in questione, sia per quanto riguarda i costituenti, che la loro organizzazione microscopica.
- *fisiche*: descrivono fenomeni reversibili e possono essere distinte in quattro grandi gruppi: proprietà termiche, elettromagnetiche, meccaniche e diffusionali.

Proprietà chimiche

Le proprietà chimiche dipendono dalla natura atomica e molecolare dei materiali, variano per modificazioni, il più delle volte irreversibili, della struttura chimica del materiale.

La struttura chimica di un materiale é l'insieme della *natura chimica dei costituenti* e della loro *organizzazione*; considerando questi due elementi rappresentativi dei solidi utilizzati per produrre imballaggi si ricavano utili e semplici criteri di classificazione e può risultare conveniente definire, preliminarmente, le relazioni che esistono tra la struttura chimica dei materiali ed alcune fondamentali caratteristiche dei materiali di confezionamento.

I costituenti atomici (il tipo di atomi che formano i materiali) permettono una prima, e non irrilevante, suddivisione in materie organiche (le materie plastiche e i materiali cellulosici) ed in materie inorganiche (il vetro ed i metalli). Le prime, che definiamo organiche per la presenza di atomi di carbonio, hanno di norma una bassa densità, una suscettibilità all'ossidazione ed una sensibilità ai solventi maggiore che le altre, un punto di fusione o di combustione più bassi delle materie inorganiche.

Il tipo di legame che si stabilisce tra gli atomi nella formazione delle molecole può essere considerato un criterio di classificazione dei materiali e spiegare alcuni dei loro comportamenti. I legami covalenti (o omeopolari) consistono in una

compartecipazione di elettroni da parte degli atomi che si legano; sono tipici dei materiali cellulosici e della maggior parte delle materie plastiche e rendono conto della scarsa conducibilità di questi materiali. I legami ionici (eteropolari), i quali corrispondono alla cessione di un elettrone da parte di un atomo ed alla attrazione che si esercita tra uno ione positivo ed uno negativo, insieme a legami covalenti, caratterizzano la struttura del vetro e di alcune particolari resine plastiche giustificandone in parte la tenacità.

Nei solidi, diversamente dai liquidi, queste legami sono di norma piuttosto elevate, per vincerle infatti bisogna fornire molta energia; se fornita sotto forma di calore il materiale giunge al punto di fusione dove il suo comportamento ricorda quello di un liquido. L'energia da fornire, tanto per rompere che per fondere un materiale, è dunque in funzione della forza secondaria, che lega le molecole: nel vetro e nei metalli le molecole sono molto vicine tra di loro ed i legami molecolari in gioco molto più forti che nei materiali plastici e nei derivati della cellulosa.

L'organizzazione molecolare, il modo di organizzarsi nello spazio della materia, permette una suddivisione ed un criterio oggettivo di classificazione dei materiali. Se le molecole sono in successione ordinata, periodica e simmetrica (come è il caso di alcune materie plastiche e cellulosiche e dei metalli) è possibile definire tali materiali cristallini e ne deriverà per loro una densità maggiore, e migliori caratteristiche meccaniche; se l'organizzazione molecolare è invece aperiodica, disordinata e casuale (come accade nel vetro ed in alcune materie plastiche) si parla di strutture amorfe che si caratterizzeranno, in generale, per una maggiore trasparenza, maggiore inerzia chimica, inferiori caratteristiche meccaniche. La distinzione in struttura cristallina ed amorfa è particolarmente importante in quanto, per molti materiali è possibile ottenere in fase di produzione/trasformazione diversi gradi di cristallinità, modulando le

caratteristiche di organizzazione molecolare e, di conseguenza, ottenendo prodotti caratterizzati da prestazioni differenti.

Per i solidi che interessano la tecnologia del Food Packaging, le proprietà chimiche di maggiore interesse possono essere individuate nel comportamento del materiale all'ossidazione, alla combustione, nella bio-deteriorabilità (di particolare interesse per le materie plastiche e cellulosiche), nella resistenza alla corrosione (per alluminio, acciaio inossidabile, banda stagnata), nella resistenza agli agenti aggressivi (per tutti i materiali). Raramente a queste proprietà sono associate grandezze facilmente ed oggettivamente misurabili ed, in molti casi, si ricorre a procedure di valutazione largamente empiriche o di semplice confronto ed in altri si misurano alcune proprietà fisiche le cui variazioni sono correlate alla trasformazione chimica.

Le particolari proprietà chimiche di un materiale di confezionamento vengono utilizzate sia per consentirne l'identificazione, sia per valutarne l'idoneità ad un determinato impiego.

Nel primo caso, ad esempio, si può valutare il comportamento alla combustione (consente, ad esempio, di riconoscere una pellicola trasparente di cellophane, che brucia con fiamma, da una di materiale plastico che fonde), si può considerare lo sviluppo di fumi, odori e colori particolari (permette di distinguere un polimero clorurato da una poliolefina), oppure studiarne la solubilità o, comunque l'affinità, a determinati solventi. Nel caso si voglia saggiare l'idoneità all'impiego, si utilizzano prove di resistenza a reagenti, aggressivi chimici o ambientali ed, infine, anche ad alimenti; si misurano, in questo caso, cambiamenti di peso, di dimensione o modificazioni di proprietà fisiche dopo il contatto, in condizioni standardizzate. Di particolare rilievo, a questo riguardo, sono le proprietà chimiche, indicate come *resistenza agli oli e grassi, resistenza allo "stress craking" e degradabilità*.

L'affinità per le sostanze grasse di un determinato materiale può, ovviamente, rappresentare un serio ostacolo al suo impiego come materiale di imballaggio. L'olio o il grasso, penetrando nel materiale, in conseguenza di una sua natura lipofila, che è propria di molte sostanze organiche, possono danneggiare la stampa, provocare il distacco di materiali accoppiati o semplicemente rendere poco gradevole l'immagine del prodotto. Problemi di questa natura sono tipici di materiali di imballaggio flessibili, sia di natura cellulosica che plastica; sono quindi stati sviluppati rivestimenti e trattamenti per evitarli o limitarli. Per misurare la resistenza alle sostanze grasse, proprietà che dipende dalla natura chimica di un materiale, si valuta la diffusione lipidica, in una prova condotta in condizioni standardizzate. Un provino di materiale viene esposto, su di un lato, al contatto con un tessuto di cotone intriso di olio che è premuto da un peso (50 g); sulla superficie opposta del materiale viene posto un vetro smerigliato ed il tutto è condizionato a 40 o 60 °C; periodicamente si osserva il vetro smerigliato che diventa trasparente quando l'olio ha attraversato lo spessore del provino e nel punto raggiunto dalla sostanza grassa. Il tempo di diffusione dell'olio in queste condizioni consente una quantificazione della resistenza del materiale.

Una *biodegradazione* completa (detta a volte anche mineralizzazione) avviene quando un materiale viene degradato fino ad anidride carbonica, acqua, sali minerali o, eventualmente, altre molecole di basso peso molecolare (C_4H_{10} , NH_3 , H_2 , ecc.), ad opera di microrganismi o comunque per azione di un agente biologico; questa degradazione deve avvenire, o almeno completarsi, in condizioni di aerobiosi. Il termine *biodeterioramento* indica invece qualsiasi modificazione (sia strutturale che estetica) apportata da agenti biologici e che renda il materiale inadeguato all'uso per il quale è destinato.

Quest'ultimo fenomeno, noto da tempo, viene da sempre tenacemente contrastato anche con l'uso di additivi o coadiuvanti e può interessare quasi tutti i materiali: quelli cellulosici, le plastiche e perfino, in alcune situazioni, i metalli.

La biodegradabilità dei materiali di confezionamento è, al contrario, una questione che ha assunto rilevanza solo in tempi più recenti; riguarda i materiali di natura cellulosica e plastica ed è considerata positivamente, a volte decisamente auspicata come una possibile soluzione al problema dello smaltimento degli imballaggi usati. In ogni caso entrambe queste caratteristiche dei materiali sono strettamente correlate alla loro natura chimica.

In linea teorica e generale, tutti i materiali biosintetici (come quelli cellulosici) sono biodeteriorabili e biodegradabili, mentre quelli ottenuti per sintesi chimica (come quelli plastici) non lo sono, o meglio, mostrano ciò che si definisce *recalcitranza* all'attacco microbico.

Le cause di questa inerzia biochimica sono da ricercare nell'elevato peso molecolare (il massimo peso molecolare metabolizzabile da organismi viventi è nell'ordine di 500), nella presenza di gruppi terminali non idonei all'attacco enzimatico, nell'idrofobia che impedisce l'assorbimento di acqua e quindi la creazione di quelle condizioni di umidità relativa indispensabili alle specie microbiche, nell'impedimento sterico dovuto alle ramificazioni delle macromolecole ed, infine, nella presenza di additivi o componenti minori con caratteristiche antimicrobiche o biocide. Praticamente tutte queste concause si riscontrano nei polimeri di sintesi (hanno pesi molecolari nell'ordine di 100.000) ma, di fatto, possono riguardare anche molti materiali cellulosici. Conseguentemente, le vie intraprese per indurre degradabilità nei materiali di sintesi corrispondono a delle modificazioni della struttura molecolare che facilitino l'attacco microbico.

La valutazione accurata della biodegradabilità e della biodeteriorabilità di un materiale è diventata, nei tempi più recenti, un'esigenza importante soprattutto per poter confrontare l'ecocompatibilità dei differenti imballaggi. Esistono molte procedure differenti, alcune standardizzate in norme ufficiali, ma tutte afflitte da notevoli errori sperimentali e da un certo grado di empirismo.

Quindi nel settore del packaging per alimenti, la conoscenza delle prestazioni dei materiali che andranno a costituire la confezione risulta essere di fondamentale importanza, in quanto la scelta di un materiale non appropriato al tipo di protezione richiesta può influenzare in maniera negativa l'integrità chimica, fisica, microbiologica o organolettica del prodotto.

Proprietà fisiche

Le proprietà fisiche dei materiali sono fenomeni che non comportano variazioni della struttura chimica e che sono spesso di natura reversibile. Alle proprietà fisiche, che sono numerosissime, sono sempre associate grandezze fisiche (il prodotto di un numero per un'unità di misura) ben definite e convenientemente misurabili.

Per qualsiasi materiale, ed in particolare per i solidi, è comune classificare le proprietà fisiche in quattro categorie: proprietà *termiche*, *elettromagnetiche*, *meccaniche*, *diffusionali*. Questa classificazione è utilizzata per descrivere, in modo completo ed accurato, persino le caratteristiche degli alimenti.

Proprietà termiche

In termini generali le proprietà termiche di un materiale sono quelle che descrivono il suo comportamento alle sollecitazioni termiche, nel corso di un processo di scambio termico o in conseguenza di una variazione di temperatura (riscaldamento, raffreddamento). Trasferimenti di calore possono riguardare gli imballaggi alimentari durante operazioni di risanamento termico (pastorizzazione o sterilizzazione post-

confezionamento) oppure durante la produzione o la chiusura (saldatura) del contenitore; le variazioni di temperatura sono, in genere, quelle che riguardano le condizioni di stoccaggio o di distribuzione. Le principali proprietà termiche che interessano il settore dei materiali di confezionamento sono la conducibilità termica, la capacità termica, i coefficienti di dilatazione termica, gli intervalli utili di temperatura, le temperature di transizione, il potere calorifico.

Proprietà elettromagnetiche

Vengono riunite in questa categoria tutte quelle caratteristiche che descrivono il comportamento di un materiale sottoposto all'irraggiamento di radiazioni elettromagnetiche (luminose o meno).

La valutazione delle proprietà elettromagnetiche di un materiale, secondo i casi, è condotta per accertarne la natura, quindi per identificarlo con esattezza, oppure per descrivere in modo oggettivo e misurabile una sua caratteristica estetica come la trasparenza, la lucentezza o il colore. Più raramente, anche se in modo molto efficace, le proprietà elettromagnetiche, definite anche proprietà ottiche, vengono utilizzate per scopi funzionali: come valutare la omogeneità e l'entità di un rivestimento (per esempio la metallizzazione) o misurare in modo accurato lo spessore. Le proprietà che più frequentemente si incontrano nella caratterizzazione dei materiali di packaging e che verranno descritte di seguito sono: l'indice di rifrazione, la trasparenza, lo spettro di trasmissione UV/Visibile, lo spettro infrarosso, la nitidezza, l'opacità, la brillantezza, il comportamento alle radiazioni ionizzanti ed alle microonde.

Proprietà meccaniche

Comprendono quelle proprietà fisiche che descrivono il comportamento di un solido sottoposto all'applicazione di una forza, che può essere rappresentata dal suo stesso peso o da una sollecitazione esterna. La conoscenza delle prestazioni meccaniche di

un imballaggio, o di un materiale di confezionamento, è sempre di fondamentale importanza per valutare l'idoneità ad un determinato impiego e per discriminare tra materiali simili; le prestazioni meccaniche sono infatti sempre comprese nelle specifiche tecniche che accompagnano la fornitura di un materiale e comprendono la massa volumica, il coefficiente di frizione, le proprietà adesive e le proprietà di resistenza meccanica.

Le proprietà diffusionali dei materiali di packaging

Le proprietà fisiche di un solido che vengono definite proprietà “diffusionali e correlate” sono la sua solubilità, le caratteristiche di adsorbimento, i coefficienti di diffusione, la permeabilità a gas e vapori, la velocità di gelificazione, la pressione osmotica e molte altre ancora. Ai fini di questo studio vengono considerate solo quelle attinenti a due fenomeni diversi, ma per molti versi analoghi ed entrambi di notevolissima importanza per i materiali impiegati come imballaggi alimentari:

- la *permeabilità* di gas e vapori; di fondamentale importanza per la qualità di un alimento confezionato in quanto allo scambio di ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua tra l'interno e l'esterno di una confezione sono collegate numerose alterazioni. La permeabilità riguarda esclusivamente i materiali polimerici, sia quelli di sintesi (materie plastiche) che i polimeri naturali (materiali cellulosici) e corrisponde, nel suo significato più ampio, al trasferimento di aeriformi (gas o vapori) attraverso lo spessore di un materiale, quindi attraverso le pareti di un contenitore;
- la *migrazione*; di fondamentale importanza per l'idoneità al contatto con gli alimenti e per la qualità igienica di un imballaggio, che interessa qualsiasi tipo di materiale a contatto con alimenti liquidi o solidi; corrisponde al trasferimento di massa dall'imballaggio all'alimento o viceversa.

Per l'importanza delle questioni attinenti a questi due argomenti (migrazione e permeabilità) la loro discussione è svolta con un livello di approfondimento maggiore che per le altre proprietà fisiche ed in forma separata pur se i fenomeni fondamentali che li descrivono sono, per certi versi, analoghi e rispondono alle stesse leggi fondamentali.

Le proprietà di trasporto assumono particolare rilevanza nei criteri di scelta di un materiale per confezionamento, difatti l'attitudine di un materiale nel promuovere o ostacolare il passaggio di determinati fluidi (ossigeno, azoto, vapor d'acqua) può prolungare in maniera significativa la conservabilità del prodotto imballato ovvero la sua vita di scaffale (la cosiddetta *shelf life*). Lo studio di queste proprietà e soprattutto la comprensione dei meccanismi tramite i quali esse interagiscono con l'ambiente esterno è di capitale importanza per un packaging efficiente.

Grandezze quali solubilità, diffusibilità, permeabilità, velocità di gelificazione, pressione osmotica vengono approfonditamente analizzate per poter valutare l'affidabilità di un materiale. In particolare due fenomeni vengono monitorati:

- la permeazione di gas dall'ambiente esterno all'interno della confezione e dell'alimento, che possono interagire con lo stesso, adulterandolo;
- la migrazione di agenti chimici (inchiostri, solventi, plasticizzanti etc.) dall'imballaggio all'alimento, che sono dannosi per la salute del consumatore.

Attualmente i materiali usati in questo settore provengono dal campo metallurgico, cartaceo e petrolchimico, che rappresenta il maggiore fornitore attraverso i polimeri, derivati da fonti non rinnovabili come i combustibili fossili. L'impatto ecologico di questi composti, sia per quanto riguarda l'inquinamento che lo smaltimento, risulta essere sempre più gravoso, per cui si è avvertita la necessità di sviluppare materiali dalle proprietà affini ma che non presentassero tali problematiche, con la possibilità di

poter anche essere usati come fertilizzanti naturali dopo aver subito un processo di degradazione e alcuni particolari trattamenti (compostaggio).

Nuovi filoni di ricerca si interessano alla realizzazione e alla caratterizzazione di plastiche biodegradabili che mostrino un comportamento pressochè uguale alle plastiche tradizionali.

L'imballaggio e le sue funzioni tecniche e di marketing

È noto che i fattori che concorrono al mantenimento delle caratteristiche di un prodotto alimentare (shelf-life) sono fondamentalmente:

- i trattamenti tecnologici
- il confezionamento e l'imballaggio.

A volte i due termini, imballaggio e confezionamento, vengono impropriamente usati come sinonimi, per cui è opportuno sottolineare la differenza di significato.

Il Dpr 18/5/1982 n. 322, attuazione della Direttiva CEE n.112/79 relativa ai prodotti alimentari destinati al consumatore finale, nonché della Direttiva CEE n.77/94 relativa ai prodotti alimentari destinati ad una alimentazione particolare, contiene le nozioni di prodotto confezionato e di prodotto imballato.

È confezionato un prodotto alimentare posto in un contenitore idoneo a preservarlo da contatti esterni. Il contenitore deve essere munito di un sistema di chiusura che assicuri la genuinità della provenienza, evitando manomissioni agevoli e non controllabili.

Quando invece il contenitore è chiuso con una chiusura facilmente rimovibile che ha l'unica funzione di impedire la fuoriuscita accidentale del contenuto, non si parla di confezionamento, ma di semplice imballaggio.

Si tende a dare al termine imballaggio anche un significato molto più lato.

L'imballaggio (food packaging) viene quindi definito come un sistema coordinato con

cui si predispongono le merci per il trasporto, la distribuzione, la conservazione, la commercializzazione e il consumo. Il tutto a costi contenuti, compatibilmente con le caratteristiche del prodotto.

Tecnicamente si distinguono diversi livelli di imballaggio:

- *Imballaggio primario* (confezionamento) posto a diretto contatto con il prodotto e avente funzione di protezione chimico-fisica nei riguardi dei fattori ambientali che possono causare la degradazione del prodotto, e funzione conservativa nei riguardi delle caratteristiche stesse del prodotto (es. umidità, aromi).
- *Imballaggio secondario* (preimballaggio, imballaggio) ovvero l'involucro esterno del contenitore che serve a completare l'unità di vendita. Deve garantire al prodotto confezionato protezione meccanica da tutte le sollecitazioni alle quali è sottoposto durante le operazioni di immagazzinamento e trasporto.
- *Imballaggio terziario* (imballaggio esterno, carico palettizzato) ovvero unità che agevolano la spedizione, il trasporto e la palettizzazione.

L'imballaggio secondario e quello terziario hanno solo la funzione di movimentare e trasportare l'alimento.

Le funzioni fondamentali che, da un punto di vista strettamente tecnico, l'imballaggio deve assolvere rispetto al prodotto sono:

a. Funzioni tecniche

1. *contenimento* (alimenti liquidi o in polvere necessitano più di altri di questa funzione);
2. *protezione e conservazione* (queste funzioni sono direttamente correlate alla composizione dell'alimento e al tipo di trattamento a cui viene sottoposto);

3. *distribuzione* (deve consentire il trasporto, essere meccanizzabile e pratico da impiegare).

b. Funzione di marketing.

Funzioni tecniche

A differenza di altri prodotti “inerti” che vengono imballati, gli alimenti sono sistemi dinamici con una shelf-life molto limitata e con delle richieste in termini di packaging molto specifiche.

Per riuscire a comprendere e descrivere i requisiti richiesti agli imballaggi in termini di mantenimento della qualità, bisogna prima capire come viene definito il concetto stesso di “qualità”. Esistono infatti concetti di qualità diversi a seconda del soggetto della filiera: qualità agronomica per il produttore, qualità tecnologica per l’industria di trasformazione, qualità commerciale per il rivenditore. Per il consumatore, la qualità è un insieme di caratteristiche organolettiche, igienico-sanitarie, nutrizionali, etiche e di servizio.

Le caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e organolettiche possono essere modificate a causa di alterazioni fisiche e chimiche che avvengono durante la conservazione del prodotto, e a causa dell’eventuale crescita ed attività microbica.

Alterazioni chimiche che portano a perdita di qualità sono: imbrunimento enzimatico e non enzimatico, idrolisi e ossidazione dei lipidi e delle proteine, denaturazione delle proteine, idrolisi dei mono e polisaccaridi, degradazione dei pigmenti. Per limitare queste reazioni chimiche l’imballaggio deve essere in grado di controllare uno o più dei seguenti fattori: la composizione in termini di gas attorno all’alimento (ossigeno, anidride carbonica, azoto), l’attività dell’acqua, la luce e la temperatura.

Alterazioni fisiche che portano a perdita di qualità sono: perdita di consistenza, perdita di solubilità, perdita d'acqua, flocculazione, coalescenza, instabilità delle emulsioni, etc.

I cambiamenti che sono direttamente correlati con la perdita d'acqua possono essere minimizzati controllando le migrazioni del vapore acqueo (principalmente dall'alimento all'ambiente, ma anche tra differenti componenti dell'alimento stesso) grazie a proprietà di barriera più o meno elevate.

La perdita di qualità dovuta alla crescita microbica può essere ridotta grazie alla capacità dell'imballaggio di controllare la variazione di fattori come A_w , pH e la migrazione di nutrienti.

Dal momento che le alterazioni chimiche e fisiche non avvengono indipendentemente le une dalle altre, controllando le reazioni chimiche e la crescita microbica si può favorire anche la stabilità fisica.

Funzioni di marketing

Spesso le differenze qualitative tra i prodotti di consumo di massa non sono evidenti al consumatore, quindi diventano strategici per l'impresa gli altri elementi del marketing, ciascuno dei quali influenza in modo diverso le decisioni di acquisto insieme a prezzo, prodotto, punto di vendita e promozione.

I fattori che hanno contribuito all'utilizzo della confezione come strumento di marketing sono:

- *il libero servizio*; nei supermercati i prodotti vengono posti in vendita con la tecnica del libero servizio, per cui la confezione deve svolgere molte delle funzioni di vendita: attirare l'attenzione, descrivere le caratteristiche del prodotto, ispirare fiducia al consumatore e dare un'impressione generale favorevole.

- *il benessere del consumatore*; i consumatori sono disposti a pagare qualcosa in più per la comodità, l'aspetto, l'affidabilità, il prestigio di una confezione migliore.
- *l'immagine di marca*; le imprese si sono rese conto che una confezione ben studiata aiuta il consumatore a riconoscere immediatamente una marca o un'impresa.
- *le opportunità innovative*; una confezione innovativa può portare vantaggi per il consumatore e profitti per il produttore.

In sintesi si può dire che l'imballaggio deve proteggere ciò che vende e vendere ciò che protegge.

I principali materiali da imballaggio e problematiche annesse

I materiali e le loro caratteristiche

I vari tipi di materiali da imballaggio comprendono diversi settori merceologici, fra i quali:

- vetro;
- carta e cartone;
- metallo;
- materie plastiche.

Tali materiali presentano proprietà barriera, fragilità, lacerabilità e inerzia diverse. In base alla loro proprietà peculiari, i materiali risultano idonei o non ad essere abbinati ad un particolare prodotto.

Il vetro rimane il principale materiale per la conservazione dei prodotti alimentari. Deve il suo successo alle caratteristiche di trasparenza, igienicità, inerzia chimica, impermeabilità e stabilità. Estremamente versatile, assume le forme più diverse ed è l'unico materiale riciclabile e riutilizzabile al 100%, senza alcun problema di

produzione o di degrado qualitativo. Inoltre è molto economico grazie all'abbondanza delle materie prime e alla possibilità di recupero/riciclo. I suoi punti deboli rimangono la fragilità, l'energia necessaria alla produzione del contenitore e il peso elevato con conseguenti costi di trasporto.

Inoltre, molto diffusi sono gli imballaggi di materiale cartaceo. L'utilizzo della carta e del cartone, infatti, risulta estremamente vantaggioso sia per i costi energetici necessari alla produzione, sia per la possibilità di riciclaggio di questi materiali.

L'avvento delle materie plastiche ha determinato una nuova possibilità di applicazione (i poliaccoppiati e i multistrato) migliorando alcune caratteristiche e rendendo così la carta adatta per molteplici usi che prima non erano possibili. La carta è inoltre leggera, flessibile, ma anche rigida e resistente. I suoi punti deboli rimangono le scarse proprietà di barriera nei confronti dei gas, la scarsa resistenza all'umidità e la debolezza meccanica.

Inoltre gli imballaggi metallici presentano prestazioni tecniche eccellenti. L'alluminio è leggero, flessibile, robusto, ma con un basso peso, ed una perfetta tenuta. Presenta un'elevata conducibilità termica e resiste alle basse temperature. E' inossidabile, ma viene corroso da alimenti acidi o salati. Grazie poi all'elevato titolo di metallo nei contenitori, è facilmente riciclabile. Anche l'acciaio (usato insieme a una lega di stagno e ferro, oppure con il cromo) viene corroso da alimenti acidi. Per questo viene trattato con vernici.

Le materie plastiche sono prodotti chimici le cui materie prime sono principalmente derivati del petrolio e dei gas naturali. In mezzo secolo questi polimeri hanno saputo conquistare un gran numero di applicazioni grazie al basso costo di produzione e trasporto, e alla grande versatilità di impiego dovuta alle diverse tecniche di produzione e lavorazione. Le loro caratteristiche principali sono la durezza, la resistenza all'urto, l'impermeabilità all'acqua e la buona resistenza ad acidi e basi.

Hanno invece un effetto barriera medio-basso nei confronti dei gas e, ancora più importante, sono totalmente non biodegradabili. Infatti alla materia prima in fase di lavorazione vengono aggiunti diversi additivi (es. stabilizzanti, antiossidanti, plastificanti, lubrificanti, etc.) che rendono praticamente impossibile individuare, separare e riprocessare i vari materiali plastici. Il riciclaggio delle materie plastiche è fortemente anti-economico e ha reso la discarica nel terreno l'alternativa più conveniente dal punto di vista economico, ma non certo da quello ambientale.

È facile comprendere come la progettazione di un imballaggio sia un processo molto complesso. L'abbinamento contenuto-contenitore richiede innanzitutto una verifica della idoneità igienico-legale, quindi un'analisi di tipo tecnico. In particolare è importante esaminare la natura del prodotto, le tecnologie di condizionamento e confezionamento e le condizioni di trasporto e stoccaggio dell'imballaggio. In generale quello che va analizzato è il complesso sistema alimento-materiale-ambiente, con tutte le variabili associate a ciascuno dei tre elementi. Ovviamente la scelta finale tra i diversi materiali di imballaggio è determinata anche da considerazioni economico-finanziarie, commerciali e di marketing. Sempre più importante diventa poi l'aspetto dell'inquinamento ambientale, tanto da spingere l'Unione Europea ad emanare specifiche normative a riguardo.

Le tecnologie ad alta pressione

Alcuni batteri generano al proprio interno delle spore. Queste formazioni vengono chiamate endospore poiché sono generate "dentro" la cellula batterica. I processi di sporulazione dei batteri portano questi ultimi a condizioni diverse rispetto alla loro normale vita (vita vegetativa) e proprio per questo motivo il momento sporulativo è considerato un vero e proprio stage di differenziazione della vita batterica. Le endospore sono cellule batteriche molto resistenti, capaci di sopravvivere a radiazioni

ed aggressioni chimiche molto violente. Le endospore insieme a virus e funghi attaccano gli organismi organici in alcuni casi danneggiandoli.

La soppressione delle cellule vitali (come l'Escherichia Coli) presenta minori difficoltà rispetto all'inattività delle spore che sono molto più resistenti a causa del loro grosso guscio e dello scarso contenuto di acqua.

Nel settore del packaging alimentare, la sterilizzazione rapida ed economicamente produttiva di ingenti quantità di confezioni in macchine altamente specializzate rappresenta l'obiettivo principale, e la totale disattivazione di tutte le spore non è strettamente necessaria.

Attualmente la sterilizzazione delle confezioni è eseguita con l'uso di alta temperatura, agenti chimici o radiazioni. Questi metodi presentano numerosi svantaggi. Infatti, i prodotti chimici spesso lasciano un residuo che può intaccare la sicurezza ed il gusto del prodotto e producono rifiuti indesiderati. Ad esempio esistono ancora molti punti interrogativi sulle proprietà cancerogene dei residui dell'ossido di etilene adsorbiti dai materiali dopo il trattamento di sterilizzazione. In alcuni casi vengono usate anche la formaldeide liquida e la glutaraldeide, sebbene siano tossiche per l'organismo umano. Il riscaldamento è tangibile e sufficientemente rapido, ma si rende necessario l'uso di costosi materiali plastici resistenti al calore.

L'irradiazione Gamma colpisce le proprietà dei polimeri sottoposti a trattamento, e spezza le unioni e i collegamenti all'interno del volume dei materiali.

Per quanto riguarda la sterilizzazione di materiali sensibili al calore e la non dannosità degli agenti sterilizzanti, l'utilizzo di un gas ionizzato (plasma) rappresenta un'alternativa rispetto ai procedimenti convenzionali. Il trattamento sotto plasma a radio frequenza low-T e low-P è libero da pirogeni, non produce sottoprodotti tossici o cancerogeni e, quando usato in condizioni ottimali, non lede le proprietà dei materiali. Nella modalità ad impulso, per la stessa potenza e carica termica, la

radiazione UV ed il tasso di incisione sono accresciuti, così che la sterilizzazione diventa più efficace ed il tempo totale del trattamento può essere ridotto.

Fattori di disattivazione

Esistono quattro principali fattori di disattivazione durante l'uso del plasma:

- il calore;
- la radiazione UV;
- le molecole caricate;
- le specie reattive.

Processi di disattivazione

Esistono quattro tipi di processi di disattivazione durante il processo di sterilizzazione:

- distruzione diretta, da parte dell'irradiazione UV, del tessuto genetico dei microrganismi;
- erosione dei microrganismi, atomo per atomo, per photo-desorption intrinseca;
- erosione dei microrganismi, atomo per atomo, per incisione causata dalle specie reattive;
- bombardamento di elettroni.

Il processo di sterilizzazione

Il processo ad alte o altissime pressioni (HPP High Pressure Processing), è un trattamento innovativo di conservazione e trasformazione degli alimenti, sperimentato con successo negli ultimi 20 anni.

L'idea di base consiste nel sostituire la classica tecnica di sterilizzazione mediante pastorizzazione (cioè con l'impiego di calore) con un procedimento che sfrutta un'elevata pressione idrostatica su un prodotto alimentare appena confezionato,

immergendolo all'interno di una camera cilindrica specificatamente realizzata e riempita con un apposito liquido.

L'idea, in verità, non è nuova: le altissime pressioni (3000-10000 atmosfere) furono indagate come ipotetico metodo di risanamento del latte, di frutta e vegetali già all'inizio del '900, dimostrandone l'abilità sia nell'eliminare la flora microbica patogena (ovvero le cellule di microrganismi quali la salmonella, lo stafilococco, alcune forme pericolose di *Escherichia coli*), sia nel preservare le caratteristiche sensoriali degli alimenti, consentendone dunque una "vita" commerciale allungata. Tali ricerche furono tuttavia interrotte, certo per l'indisponibilità pratica di attrezzature in grado di applicare le alte pressioni alla produzione di massa degli alimenti, sia perché contemporaneamente si studiavano gli effetti dei trattamenti termici di pastorizzazione, più economici. Inoltre, all'epoca, non erano ancora disponibili i moderni e prestanti imballaggi in materie plastiche. Occorre arrivare alla fine del secolo affinché questo trattamento venga rispolverato, rivisitato agli occhi delle più moderne conoscenze inerenti gli obiettivi di sicurezza e preservazione della qualità nutrizionale e sensoriale, riproposto come potenzialmente applicabile anche su scala industriale.

In pochi anni i prodotti stabilizzati per pressurizzazione escono dagli studi di laboratorio e diventano una realtà. La storia del successo, sul mercato americano, è quella di una purea di avocado (il guacamole) stabilizzato per alte pressioni e commercializzato in regime di refrigerazione: il prodotto allunga la sua vita di scaffale (ovvero la sua durabilità), è gradevole poiché mantiene i caratteri sensoriali di freschezza e non acquisisce i retrogusti indotti dai soliti trattamenti termici di stabilizzazione. Sul mercato giapponese, prima ancora, erano già comparsi succhi di frutta, yogurt, gelatine di frutta e specialità dolciarie stabilizzati per pressurizzazione e

quindi non assoggettati ad alcun trattamento termico, prodotti che proponevano un elevato valore sensoriale e nutrizionale rispetto agli standard equivalenti.

Nell'attuale panorama dell'innovazione tecnologica dei processi di conservazione degli alimenti, i trattamenti HPP ricevono enorme interesse: i più prestigiosi laboratori di ricerca stanno investigando questa tecnologia ed i maggiori gruppi industriali alimentari stanno sperimentandola, mentre fioriscono applicazioni commerciali ad opera di piccole o medie aziende: prosciutto cotto affettato in busta (Spagna), succo di arancia (Francia), ostriche e frutti di mare (USA e Europa), salse e condimenti (USA), tranci di pesce (Italia).

Le innovazioni ed i vantaggi del HPP

Rispetto alle altre tecnologie innovative proposte, la pressurizzazione ha un vantaggio innato: con modesti innalzamenti di temperatura del prodotto, si raggiunge un sufficiente grado di sanificazione, inoltre si possono trattare unità di prodotto di differente geometria e spessore, si preserva la qualità nutrizionale e sensoriale ed, in alcuni casi, consente di ideare prodotti caratterizzati da una nuova struttura.

I trattamenti HPP raggiungono l'obiettivo della pastorizzazione (ovvero della *eliminazione consistente* delle forme microbiche vegetative) in un regime realistico di applicazione di pressione compreso tra le 2000 e le 7000 atmosfere a temperature comprese tra i 30 e 40 °C; mentre per ottenere effetti di *sterilizzazione* (ovvero l'eliminazione delle forme sporigene¹ dei microrganismi) occorre una pressione compresa tra le 2000 e le 7000 atm e una temperatura tra i 90 e i 110 °C.

¹ Le **spore** sono cellule disidratate. Esse sono in grado di disperdersi nell'ambiente per resistere a condizioni avverse e, successivamente, generare (o rigenerare) un individuo vitale, in habitat più adatti alle loro condizioni di vita (temperatura ottimale, presenza di acqua e di sostanze nutrienti). Se ne distinguono due tipi: le spore di resistenza, dalle quali ritorna alla vita lo stesso individuo che ha prodotto la spora, e le spore di riproduzione.

Il maggiore interesse, del resto, risiede nell'accoppiamento fra HPP ed altre tecniche di conservazione (refrigerazione, congelamento, impiego di acidulanti, protezione in atmosfere modificate) secondo i principi oggi sovente perseguiti delle “hurdle technologies”: questo termine indica la combinazione dei processi di conservazione attuati su un determinato prodotto. Gli “hurdes” (letteralmente “ostacoli” o “salti”) includono variazioni di temperatura, dell'acidità, dell'attività dell'acqua, dell'impiego di antimicrobici o di atmosfere modificate e del potenziale redox.

In generale, l'HPP comporta i seguenti **vantaggi**:

- notevole riduzione di: agenti patogeni, virus, parassiti ed allergeni;
- il processo non danneggia batteri importati ed utili per la nostra alimentazione (come quelli contenuti nell'acido lattico) permettendo loro di continuare a crescere e permanere nell'alimento;
- lascia pressoché invariati i valori nutrizionali, la forma, i sapori e gli odori caratteristici dei vari alimenti trattati;
- aumenta la “vita di scaffale” dei prodotti;
- si possono impiegare imballaggi biodegradabili (che non resisterebbero alla pastorizzazione);
- il processo può essere applicato ad una vasta gamma di alimenti (purché siano “elastici” quanto basta per essere compressi).

Ma comporta anche i seguenti **svantaggi**:

- per effettuare una sterilizzazione completa (che elimini anche i virus), occorre impiegare pressioni molto elevate;
- può provocare cambiamenti estetici superficiali nell'aspetto dell'alimento (come ad esempio un colore più opaco oppure un leggero annerimento, senza tuttavia pregiudicarne il gusto).

La tecnologia del HPP ed i principi di funzionamento

Il processo viene applicato a prodotti liquidi sfusi o confezionati in buste di materiale plastico, ma anche a prodotti solidi “elastici” (come pesce o carni). I sistemi che applicano la pressurizzazione sono discontinui e costituiti da camere cilindriche, colme, nel caso dei prodotti in busta, di acqua o di una miscela oleosa, che circonda il prodotto e trasmette in modo isostatico la pressione, che viene “creata” da un circuito meccanico ed idraulico. La pressione “di lavoro” viene raggiunta in pochi istanti e poi mantenuta per minuti o decine di minuti. Il trattamento avviene a temperatura ambiente o a caldo (in base alle esigenze del prodotto).

I principi su cui si basa l’effetto di stabilizzazione prodotto dalle alte pressioni sono i seguenti:

1. *Principio di Le Chatelier.* le reazioni chimiche accompagnate da diminuzione del volume (con volume di attivazione negativo, ad esempio transizioni di fase, denaturazione delle proteine, gelificazione dei carboidrati) sono favorite dall’innalzamento della pressione. Da questo principio dipende l’effetto di inattivazione della flora microbica:
 - a. si genera denaturazione delle proteine e degli enzimi costitutivi delle cellule microbiche;
 - b. si producono danni diretti ai processi di replicazione e trascrizione del DNA cellulare;
 - c. si ottiene la solidificazione delle componenti fosfolipidiche della membrana cellulare e la conseguente rottura delle membrane cellulari.

Nel caso delle forme sporigene dei microrganismi, l’effetto delle alte pressioni è inferiore: le spore possono essere eliminate solo in combinazione ad un trattamento termico moderato.

2. *Regola isostatica*: il trattamento idrostatico ad alte pressioni è indipendente dal volume, essendo la pressione distribuita uniformemente alla superficie ed all'interno del prodotto: conseguentemente i trattamenti HPP sono indipendenti dalla forma e dallo "spessore" degli alimenti.
3. *Riscaldamento adiabatico*: la pressurizzazione è accompagnata da un incremento uniforme di temperatura. La misura del riscaldamento adiabatico è caratteristica di ogni componente (acqua: circa 3°C/100MPa; grassi: circa 6-8°C/100Mpa). Il fenomeno è reversibile all'atto del rilascio della pressione.
4. *Elettrostrizione*: la pressurizzazione incrementa la ionizzazione, giacché le molecole di acqua si organizzano in una struttura più compatta attorno alle cariche elettriche. Questo fenomeno determina piccole o sensibili modificazioni del pH, a seconda della natura del mezzo.
5. *Energia di compressione*: l'input energetico durante la pressurizzazione è modesto, se paragonato a quello di un processo termico, conseguentemente non si sviluppano reazioni chimiche che coinvolgano la rottura di legami covalenti. Ne consegue l'assenza di formazione di neocomposti.

Dunque, la pressurizzazione induce una maggiore conservabilità, stabilizza gli alimenti, sicuramente elimina gran parte dei microrganismi patogeni, il tutto senza effetti sui composti più sensibili all'aumento di temperatura (vitamine, principi aromatici). In certe condizioni le alte pressioni possono anche essere dirette ad attivare (e non ad inibire) alcune reazioni enzimatiche, rendendo più rapido l'intenerimento delle carni o la maturazione dei formaggi, mentre sembrano interessanti i trattamenti a stadi successivi (a livelli differenti di pressione) che possano mitigare alcuni aspetti negativi e migliorare l'espressione di stabilizzazione.

Il trattamento ad alta pressione sui materiali polimerici

Come si è detto, il procedimento ad alta pressione (HPP) è un sistema di conservazione alimentare che consente di mantenere le caratteristiche sensoriali naturali e le proprietà nutritive dell'alimento con una minima perdita di qualità. Il trattamento HPP atermico esercita sui prodotti alimentari una forte pressione tesa a ridurre enormemente la quantità di microrganismi; consente anche di rendere inattivi gli enzimi con un'azione meccanica ad una temperatura relativamente bassa. L'alimento viene pressurizzato a 200-700MPa per alcuni minuti. Gli alimenti trattati con questa tecnica mantengono il tessuto originario nonché le qualità nutrizionali e sensoriali, con un allungamento della shelf-life.

Siccome la pressione idrostatica è uniformemente distribuita sul prodotto, l'alimento viene trattato in modo uniforme. Il pre-confezionamento con il trattamento HPP risulta più semplice del trattamento su ampi quantitativi, perché non richiede una costosa installazione di una macchina confezionatrice asettica per imballare gli alimenti trattati ad HP. Per esercitare una forte pressione ai prodotti alimentari pre-confezionati, la confezione selezionata viene posizionata in un contenitore idrostatico d'acciaio contenente un liquido mediamente a base di acqua.

La selezione del corretto materiale per il confezionamento è molto importante, dal momento che il materiale usato per il packaging ha bisogno di essere abbastanza flessibile da resistere alla forza esercitata della compressione, mantenendo l'integrità fisica, e deve essere in grado di prevenire una successiva ricontaminazione dell'alimento. Per queste ragioni, i barattoli di metallo e le bottiglie di vetro non sono molto adatti per il trattamento HPP perché, rispettivamente, si deformano irreversibilmente o tendono a rompersi sotto la spinta della forza esercitata durante il trattamento HPP. Un aspetto critico degli imballaggi è rappresentato dall'interfaccia di chiusura, dal momento che una fuoriuscita può avvenire attraverso le chiusure

trattate, così come attraverso le aree sigillate col calore. Teoricamente, il trattamento HPP non dovrebbe ledere a nessun livello l'integrità dell'imballaggio.

La maggior parte degli alimenti si comporta come l'acqua: esposti, cioè ad una fortissima pressione, si verifica una limitata riduzione del volume, aspetto importante dalla prospettiva dell'imballaggio. Lo studio di come l'intero imballaggio reversibile reagisce alla compressione è cruciale per il successo del trattamento. La pressione causa al prodotto una compressione tridimensionale superiore al 12%, dipendente dal livello della pressione. Il packaging deve essere in grado di "accogliere" questa riduzione e di conseguenza ricoprire il proprio volume iniziale dopo il rilascio dalla pressione. Le forze della compressione agiscono anche sugli imballaggi polimerici, riducendone il volume; perciò i materiali usati per il packaging devono dimostrare una sufficiente flessibilità e resilienza per compensare la riduzione volumetrica al fine di prevenire deformazioni irreversibili. Le strutture plastiche flessibili che si rivelino resilienti e che dimostrino un comportamento elastico sono i migliori contenitori per il processo di confezionamento alimentare HPP. Quando i materiali plastici sono combinati con metalli o con strati inorganici, allora si creano le condizioni capaci di generare strutture inaffidabili.

Come osservato in precedenza, per gli alimenti a base di acqua, per ogni 100 MPa di compressione, a seguito di un riscaldamento adiabatico dell'alimento, si ha un rialzo della temperatura di quasi 2-3 °C. Il monitoraggio della temperatura è perciò molto importante per differenziare gli effetti della pressione da quelli dovuti al riscaldamento. La crescita della temperatura può anche ledere l'imballaggio, che deve resistere all'effetto combinato della temperatura in aumento e del calo del volume nel corso del trattamento HP. Perché un polimero resti efficace, gli stress termo – meccanici generati durante il trattamento HPP dovrebbero rimanere nella misura entro la quale il polimero stesso resti reversibile, consentendo così al polimero di riprendere

lo spazio. I cambiamenti indotti ai materiali dalla pressione e dalla temperatura non dovrebbero ledere le proprietà di barriera difensiva, quelle meccaniche e di trasferimento di massa (sorption e migrazione) dell'imballaggio in maniera significativa.

Effetti collaterali

I principali effetti sono collegati ai seguenti aspetti:

- permeazione della pressione, causa di una comunicazione di fluido attraverso il materiale da imballaggio all'interno del confezionamento;
- migrazione di sostanze dal materiale di imballaggio verso il prodotto confezionato per effetto dell'alta pressione;
- scalping di sostanze provenienti dall'alimento verso il materiale usato per l'imballaggio per effetto dell'elevata pressione;
- effetto del trattamento ad alta pressione sulle proprietà di barriera dell'imballaggio dopo il trattamento;
- effetto del trattamento ad alta pressione sulle proprietà meccaniche.

Riflessioni generali sul trattamento ad alta pressione per la sterilizzazione

Complessivamente le strutture di materiale plastico risultano particolarmente resilienti, stabili come barriere, nell'assorbimento e nei comportamenti meccanici e dimostrano che le strutture flessibili per il packaging alimentare rispondono bene alle forze meccaniche generate durante il trattamento HPP. Esiste una compatibilità del trattamento HPP con le più comuni strutture plastiche per il packaging. Comunque, si suggerisce che tutti gli imballaggi per la conservazione ad alta pressione devono essere in grado di ospitare una possibile compressione del 15% del volume conservando una permeabilità all'ossigeno estremamente bassa e debbono essere

capaci di insaccare e sigillare senza lasciare volume in cima al contenitore. Ogni volume in cima al contenitore dovrà essere azzerato, perché potenzialmente in grado di causare deformazioni, rotture, delaminazioni della struttura flessibile dell'imballaggio.

Il Plasma

Il *plasma*, chiamato anche quarto stato della materia, consiste in un gas parzialmente ionizzato; il passaggio dallo stato gassoso (terzo stato) allo stato di plasma avviene somministrando energia; ciò provoca una crescita delle specie cariche all'interno del gas, che rimane tuttavia elettricamente neutro. Come illustrato in Fig. 0-1, in un plasma sono presenti una grande varietà di specie neutre e cariche: elettroni, ioni (positivi e negativi), molecole ed atomi allo stato eccitato e frammenti molecolari (radicali liberi). Inoltre, i plasmi risultano una fonte di radiazioni elettromagnetiche (fotoni), con lunghezza d'onda variabile dai raggi X agli infrarossi.

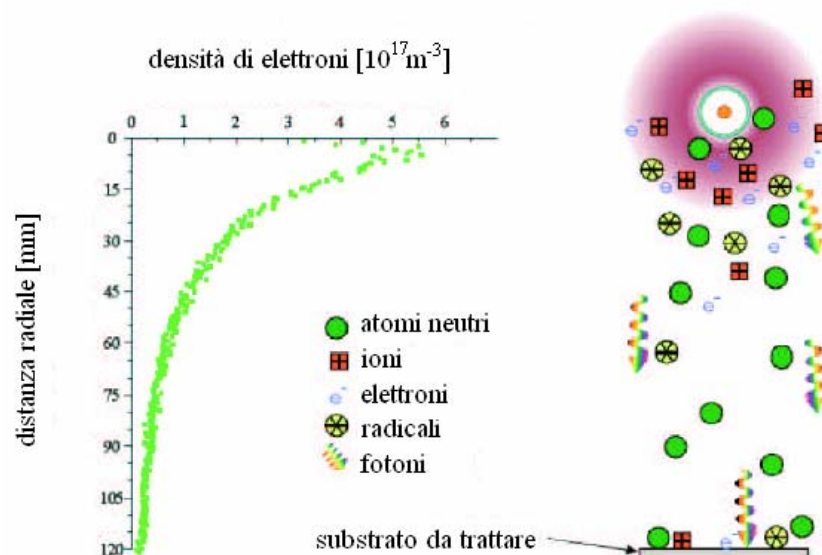


Fig. 0-1 Le diverse specie cariche presenti nel plasma

I processi fisici che determinano la scarica si sviluppano a seguito dell'applicazione di un campo elettrico al gas neutro interposto tra due elettrodi, come rappresentato nello schema di Fig. 0-2.

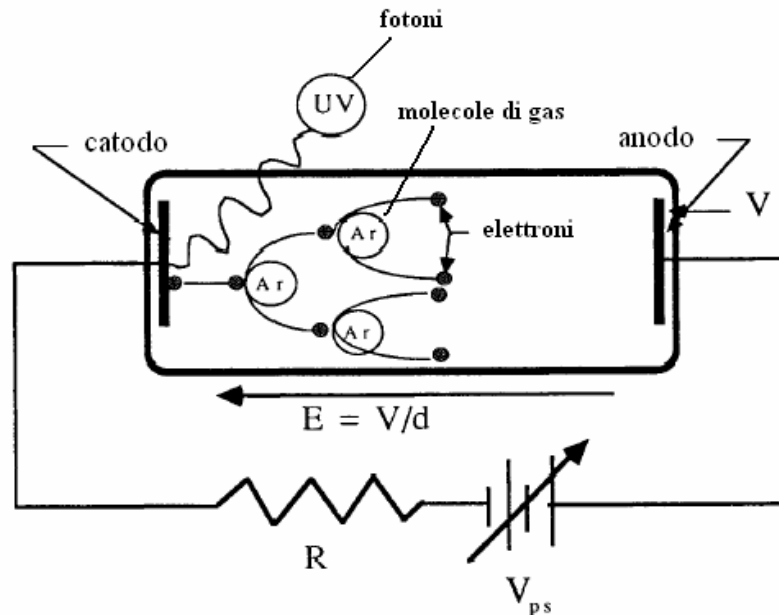


Fig. 0-2 Passaggio di corrente dovuto all'applicazione di un campo elettrico al gas neutro interposto tra due elettrodi

L'azione del campo determina l'accelerazione degli elettroni liberi, sempre presenti nel gas. Questi, una volta accelerati, collidano con gli atomi e le molecole del gas; a seconda del tipo di collisione e dell'energia degli elettroni incidenti, gli atomi del gas colpiti possono trasformarsi in ioni o specie eccitate. Se la tensione applicata poi è sufficientemente elevata, tale da superare una soglia caratteristica detta *tensione di scarica (breakdown)*, si ha la scarica nel gas (ovvero passaggio di corrente). Il plasma quindi è un conduttore di elettricità. Il passaggio di corrente attraverso un gas viene descritto dalla cosiddetta "caratteristica statica": curva che riporta la tensione di scarica V in funzione della corrente I (Fig. 0-3).

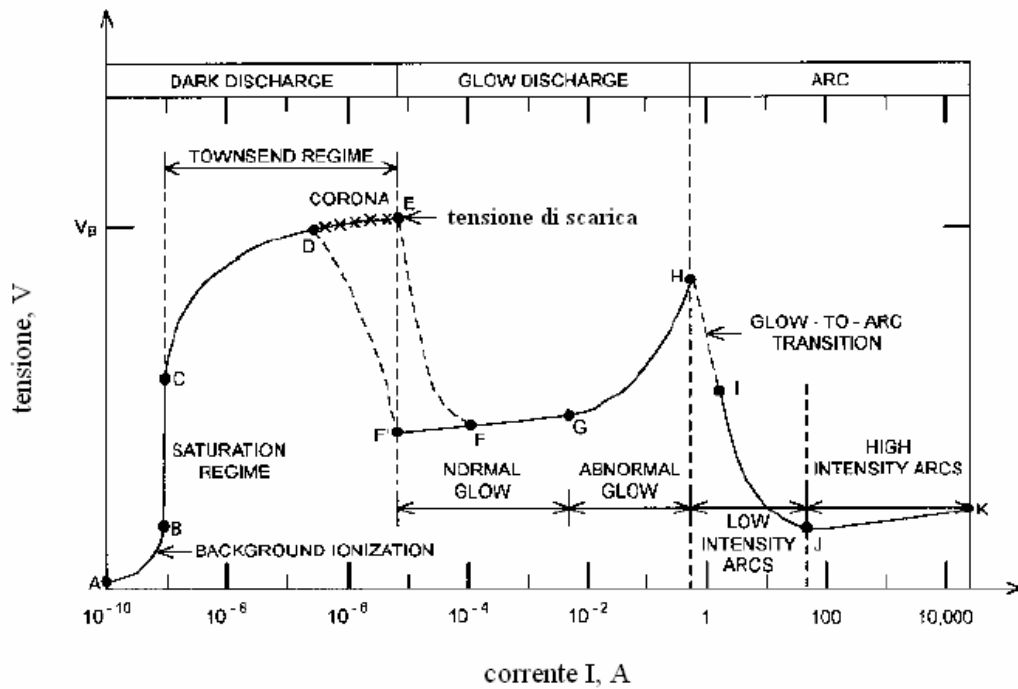


Fig. 0-3 Curva caratteristica della variazione di tensione elettrica al variare della corrente applicata

I tre regimi principali (*dark discharge*, *glow discharge* e *arco*) differiscono per il grado di ionizzazione delle particelle e dunque per l'intensità della scarica generata, parametro fondamentale nella scelta del tipo di applicazione industriale da utilizzare.

A seconda del tipo di sorgente energetica utilizzata, della geometria, della pressione di lavoro e della quantità di potenza trasferita al plasma, le proprietà di quest'ultimo cambiano in termini di densità di elettroni e di temperatura. Questi due parametri distinguono i vari tipi di plasma tra di loro, come rappresentato in Fig. 0-4.

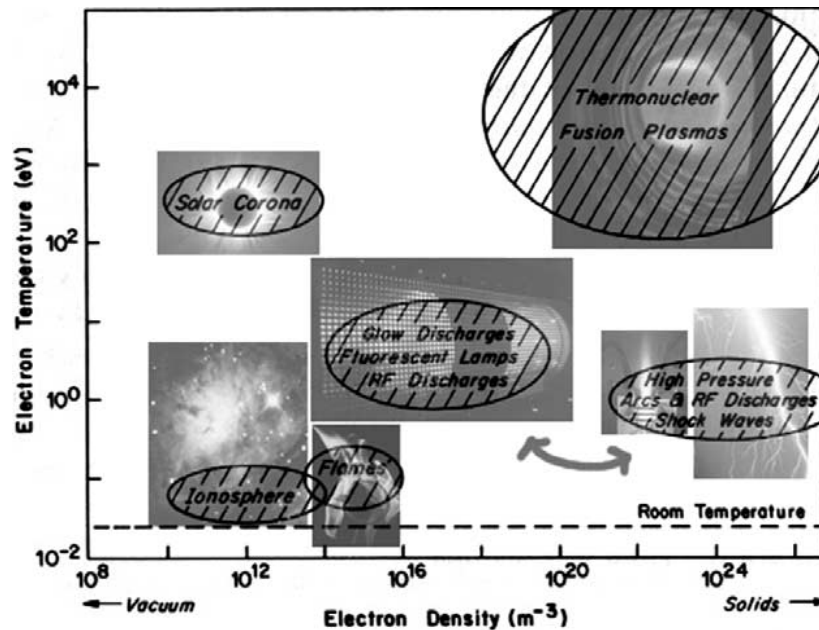


Fig. 0-4 Diversi tipi di Plasma

Un plasma può essere o meno in equilibrio termico. In un plasma non in equilibrio termico locale (non-LTE: non *Local Thermodynamic Equilibrium*), le particelle più pesanti (ioni e atomi neutri) hanno una temperatura, T_h (uguale alla temperatura del gas T_0) inferiore a quella degli elettroni, T_e . Un plasma non-LTE, è più comunemente indicato come *plasma freddo*. In un plasma in equilibrio termico locale (LTE), detto anche *plasma caldo*, T_e risulta uguale a T_h .

Gli elettroni, accelerati dal campo elettrico, acquistano un'energia cinetica più elevata rispetto agli ioni pesanti. Per perdere questo eccesso di energia rispetto agli ioni e dunque equilibrare le temperature, il plasma deve rilassare, nel senso che gli elettroni devono collidere numerose volte con le altre particelle. Esistono in realtà tre diversi modi per tenere basso il numero delle collisioni ed evitare il raggiungimento dell'equilibrio: tenere bassa la pressione, localizzare il plasma, non dare al plasma la possibilità di rilassare.

La pressione di lavoro è un fattore importante per determinare la geometria del reattore e il tipo di sorgente da utilizzare. Per esempio, per innescare la scarica in un plasma, è necessario raggiungere una potenza di breakdown che dipende da $P*d$, in

cui P è la pressione di lavoro e d è la distanza tra gli elettrodi. Se si lavora a pressione atmosferica, è sufficiente un gap tra gli elettrodi dell'ordine dei millimetri (*legge di Paschens*).

Con l'aumentare della pressione, le collisioni all'interno di un plasma aumentano e gli elettroni hanno la possibilità di trasferire il loro eccesso di energia alle altre particelle. Nel grafico di Fig. 0-5 si riporta l'andamento della temperatura degli ioni T_i (uguale alla temperatura del plasma T_o) e della temperatura degli elettroni T_e in funzione della pressione del plasma P_o , in un plasma che ha la possibilità di rilassare.

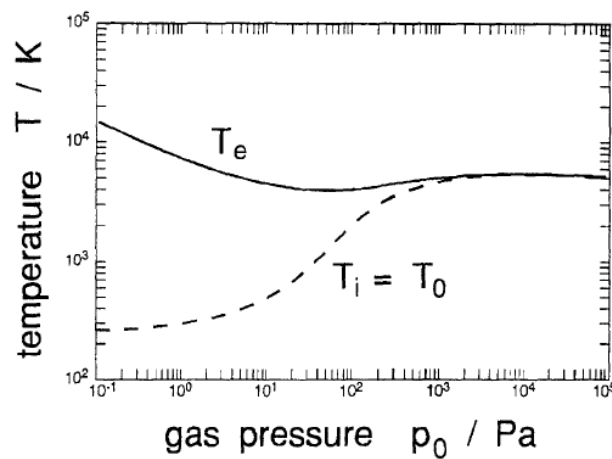


Fig. 0-5 Plasma che rilassa

Effetti del plasma su substrati polimerici

Il plasma interagisce chimicamente e fisicamente con i substrati trattati. Ioni e specie neutre prodotti nel plasma collidono con le macromolecole polimeriche superficiali del substrato, rompendone alcuni legami chimici (*chain scission*) e asportandone via alcuni atomi (*etching*). Le specie reattive possono interagire poi chimicamente con il substrato, dando luogo alla formazione di *radicali* e *gruppi funzionali*. I radicali a loro volta possono indurre *cross-linking* negli strati superiori del polimero. Gas plasma contenenti idrocarburi e fluorocarburi vengono utilizzati per le deposizioni, mentre gas plasma contenenti monomeri gassosi sono utili per la polimerizzazione.

Tutti questi possibili fenomeni hanno effetti, più o meno marcati, sulle proprietà superficiali di film polimerici quali: bagnabilità (e quindi stampabilità), COF, adesione colle ed inchiostri, trasparenza, finitura.

I vantaggi della tecnologia al plasma atmosferico per applicazioni nell'imballaggio flessibile

Le tecnologie di trattamento che utilizzano plasma freddo si sono rapidamente diffuse per la possibilità di migliorare le proprietà superficiali sia di materiali metallici che polimerici, senza apportare modifiche significative alle proprietà di massa. Questi tipi di trattamento sono tipicamente effettuati fuori linea e sotto vuoto in autoclavi, con notevoli costi e discontinuità di processo e con bassa produttività.

A seconda poi del tipo di gas in cui si fa avvenire la scarica e dei parametri di processo impostati, possono ottenersi diversi effetti di trattamento, come:

- pulitura superficiale omogenea
- attivazione superficiale specifica
- deposizione
- modifica della permeabilità

Riflessioni generali sulla sterilizzazione al plasma nel packaging alimentare

L'uso di gas ionizzato (plasma) per ottenere la sterilizzazione nel campo del packaging alimentare rappresenta una valida alternativa ai metodi convenzionali di sterilizzazione, per quel che concerne la sterilizzazione di materiali sensibili al calore e la non dannosità degli agenti sterilizzanti.

La sterilizzazione al plasma non solo elimina batteri e virus, ma cancella anche i resti dei batteri e dei virus morti dalla superficie. Inoltre, rispetto ai metodi convenzionali, può causare minore degradazione ed alterazione della morfologia del substrato.

In conclusione, se i parametri del plasma (tipo di gas, pressione, configurazione, frequenza del campo elettrico modulato, potenza, frequenza di pulsazione) sono selezionati sapientemente, in funzione della tipologia dei microrganismi e del tipo di substrato, equilibrando gli effetti della irradiazione di UV e delle specie attive, il plasma può garantire un processo di sterilizzazione caratterizzato da una più elevata performance, da efficace e sicura sostenibilità economica, ambientale ed occupazionale.

Finalità dello studio di tesi

In definitiva i trattamenti di pastorizzazione, sterilizzazione e cold plasma (plasma freddo) causano una variazione della struttura e della morfologia dei materiali polimerici determinando:

- ✓ una variazione delle proprietà barriera del materiale, che influenzano la shelf life;
- ✓ una variazione dell'integrità strutturale di un materiale multistrato a causa dello stress subito dal materiale: meccanismi di migrazione e scalping.

L'attività di ricerca è finalizzata al:

- ✓ modellare nei materiali per il packaging la dipendenza delle proprietà di trasporto di massa dei composti a basso peso molecolare (come solubilità a gas/vapori e diffusività nel materiale) con la struttura chimico/fisica dei materiali (volume libero, parametri dell'equazione di stato, temperatura di transizione vetrosa);
- ✓ modellare il cambiamento delle proprietà di trasporto di massa del materiale, come conseguenza della storia termica, di pressione e di stress imposto durante il trattamento;

- ✓ modellare lo stato di stress che si sviluppa nel materiale come conseguenza del trattamento ad alta pressione;
- ✓ valutare gli effetti dei “Nuovi Trattamenti” sui fenomeni di migrazione e scalping, che avvengono durante gli stessi trattamenti.

Questo studio è così strutturato:

- ✓ sviluppo di un modello teorico in grado di predire le proprietà di trasporto di massa (diffusività e solubilità dei composti a basso peso molecolare) e strutturali (volume libero, temperatura di transizione) dei materiali polimerici selezionati per il packaging alimentare;
- ✓ sviluppo di un modello teorico per predire gli effetti dei “nuovi trattamenti” (HPP, PLASMA) sulle proprietà di trasporto di massa e strutturali;
- ✓ determinazione sperimentale di queste proprietà su:
 - materiali per il packaging non trattati;
 - materiali trattati al plasma;
 - film di materiale trattato HPP;
 - materiale confezionato con cibo e trattato ad alta pressione;
- ✓ confronto dei risultati sperimentali con la simulazione FEM dei materiali pressurizzati con cibo;
- ✓ sviluppo di un dispositivo a fibra ottica per monitorare i fenomeni di migrazione e scalping che avvengono quando i materiali polimerici sono esposti ad alta pressione.

Capitolo I

Film polimerici per l'imballaggio alimentare

I film commerciali scelti, oggetto di studio di questo progetto sono i seguenti:

- materiali commerciali biodegradabili: policaprolattone (PLA), poliacidolattico (PCL);
- film commerciali:
 - film monostrato
 - polietilene a bassa densità lineare (LLDPE);
 - polietilentereftalato (PET);
 - film bistrato
 - PET/LLDPE
 - PETmet/LLDPE
 - film multistrato
 - PET/PA/ALUMINUM FOIL/LLDPE

1.1 Materiali commerciali biodegradabili

Negli ultimi anni la sensibilizzazione dell'opinione pubblica verso i problemi di natura ecologica ha spinto alcuni settori dell'industria verso filoni di ricerca volti a minimizzare l'impatto ambientale di alcuni beni di uso comune, in particolare nella produzione di polimeri per imballaggio. Lo sviluppo di bioplastiche, che degradano in composti innocui, sta diventando una valida alternativa alle plastiche tradizionali, in

concomitanza con l'aumento dei costi delle materie prime (combustibili fossili) e la tendenza dei consumatori a prediligere prodotti non aggressivi per l'ambiente.

Le ultime tendenze spingono sia i produttori che gli utilizzatori a scrutare la provenienza di questi materiali da risorse rinnovabili ed i vantaggi correlati quali, ad esempio, la diminuzione di uso di risorse fossili o la riduzione di emissioni di CO₂ (Fig. 1-1) [1].

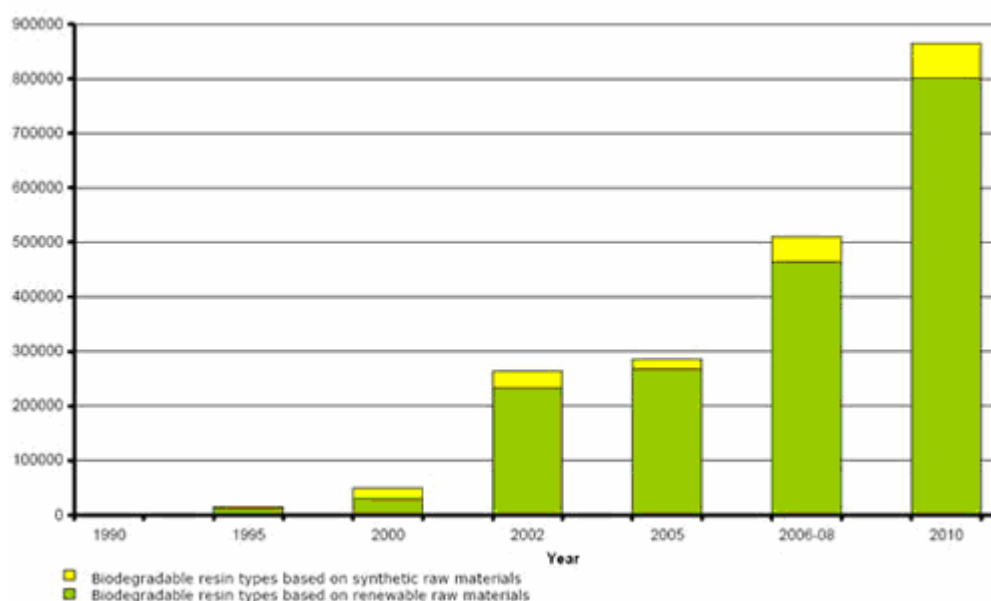


Fig. 1-1 Stime della produzione di bioplastiche in Europa (European Bioplastics)

Le definizioni di biodegradabilità per i polimeri sono quelle proposte dall'ASTM, e sono riportate di seguito [ASTM, 1993]:

- degradable plastic: si tratta di una plastica progettata in modo tale da modificare significativamente la sua struttura chimica in condizioni ambientali specifiche, con il risultato della perdita di alcune proprietà, che possono variare come rilevato dai test di misurazione appropriati al tipo di plastica e all'applicazione, nel periodo di tempo che determina la sua classificazione.
- biodegradable plastic: si tratta di una plastica degradabile, nella quale la degradazione risulta dall'azione di microrganismi naturali, come batteri, funghi ed alghe.

Altre normative, quali quella europea EN13432 (ASTM D6400), definiscono anche le plastiche compostabili ovvero quelle che, attraverso sistemi di smaltimenti municipali o privati, possono trasformarsi in compost (fertilizzante agricolo).

Dalla prima definizione emerge che la variazione di struttura chimica deve provocare un peggioramento delle proprietà (quantificabile con un metodo standardizzato), che a sua volta deve avvenire entro limiti di tempo prefissati. La seconda definizione, invece, stabilisce in modo chiaro che si ha biodegradazione quando l'effetto degradativo è provocato dall'intervento attivo di microrganismi presenti nell'ambiente. Quando i microrganismi provocano la biodegradazione di macromolecole per utilizzarne i frammenti come fonte di carbonio, i prodotti ultimi della biodegradazione sono essenzialmente biomassa, acqua, anidride carbonica e, nel caso di microrganismi anaerobici, metano (Fig. 1-2).

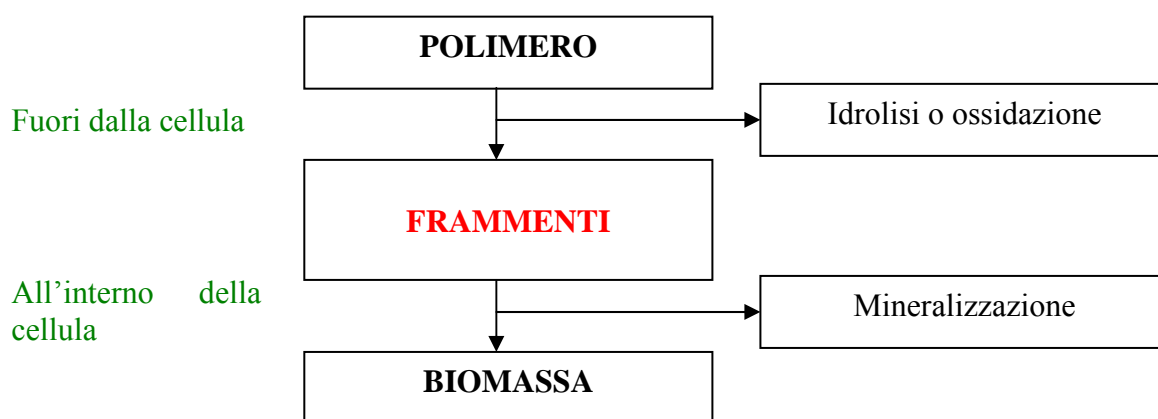


Fig. 1-2 Schema di processo di degradazione

Inoltre, a livello biologico, le macromolecole naturali sono degradate mediante reazioni di idrolisi ed ossidazione catalizzate da enzimi. Uno dei requisiti fondamentali affinché un polimero possa subire processi di biodegradazione, è che, in catena principale, siano presenti legami chimici idrolizzabili o ossidabili i quali possono essere inseriti in fase di polimerizzazione. In questi siti particolari si innestano gli enzimi che intaccano in questo modo l'integrità della catena polimerica.

Successivamente, questi segmenti vengono metabolizzati e quindi trasformati in prodotti a basso peso molecolare.

Numerosi fattori influenzano il grado di biodegradabilità di un prodotto:

- libertà conformazionale della catena per permettere al sito attivo di entrare in contatto con l'enzima.
- grado e tipo di ramificazioni sia per la rigidità di catena, sia per l'eventuale esigenza di batteri aggiuntivi per destrutturare queste catene laterali.
- grado di cristallinità per l'efficacia dell'attacco enzimatico.
- grado di affinità con l'acqua, poichè molte reazioni enzimatiche si svolgono in mezzo acquoso.
- locazione di alcuni gruppi chirali per la stereospecificità di alcuni enzimi.

I materiali biocompatibili possono essere di origine naturale (quale ad esempio la cellulosa) oppure sintetici, come gli esteri dell'amido (gruppo a cui appartiene il poliacido lattico), alcuni possono derivare da idrocarburi, come nel caso del poli ϵ -caprolattone. Questi polimeri vengono prevalentemente miscelati con polimeri tradizionali, che conferiscono migliori proprietà meccaniche che, oltre ad essere relativamente scarse nei biopolimeri, si mostrano anche fortemente dipendenti dal contenuto d'acqua.

1.1.1 Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico (PLA) appartiene alla categoria dei poliesteri; il monomero di partenza è l'acido lattico (Fig. 1-3), un idrossiacido capace di polimerizzare spontaneamente attraverso una reazione di condensazione con il rilascio di acqua.

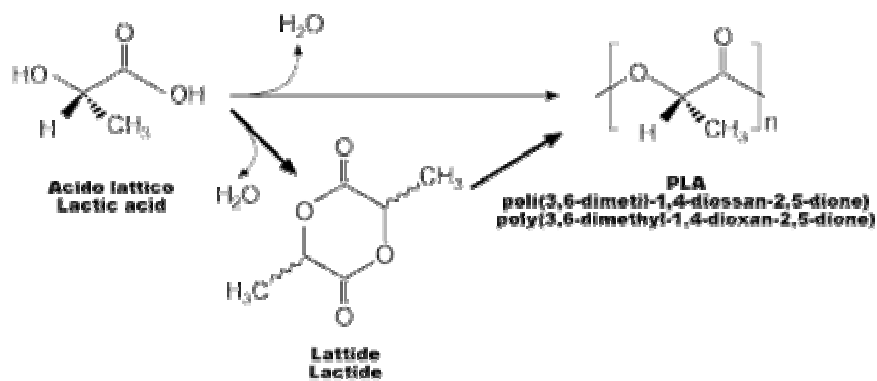


Fig. 1-3 Acido polilattico

Il processo di sintesi fu sviluppato originariamente da Carothers nel 1932, con un processo di condensazione e polimerizzazione diretta in solvente e sotto vuoto spinto dell'acido lattico.

Nella tecnica di produzione convenzionale, il PLA viene isolato a seguito di un processo di precipitazione che si avvale di idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, successivamente, di una dissoluzione in acido solforico H_2SO_4 . È possibile ottenere il poliacido lattico anche attraverso una polimerizzazione per condensazione che usa come solvente il difenilettere (Fig. 1-4).

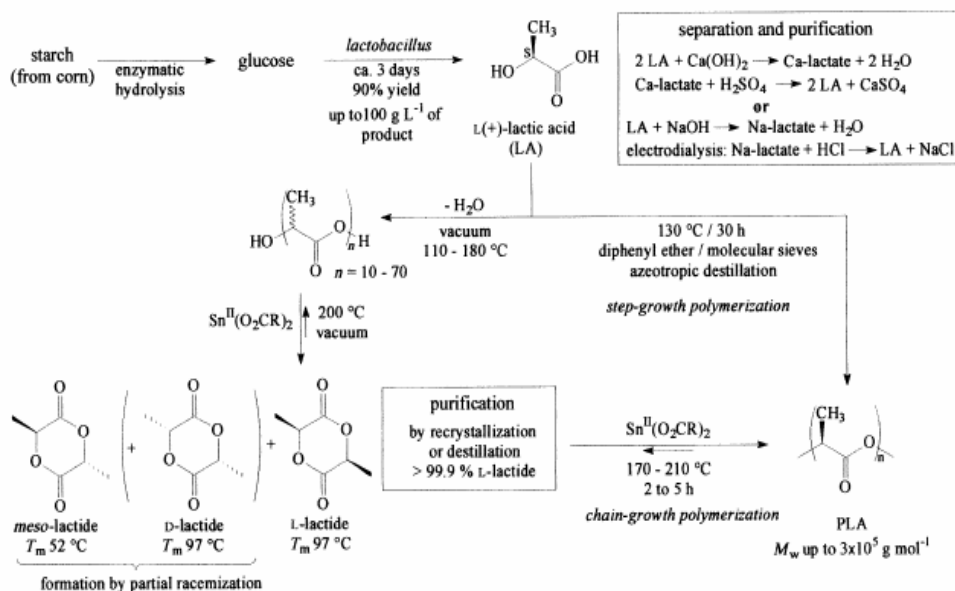


Fig. 1-4 Metodo di produzione PLA

Di recente il PLA è stato riproposto come legante alternativo per non tessuti cellulosici per la facilità di degradazione idrolitica rispetto all'acetato polivinilico o ai

copolimeri dell'acido etilenacrilico; inoltre questo materiale trova largo impiego nel settore medico [2][3].

Il PLA commerciale, oggetto di studio è prodotto dalla Cargill Dow, che, nel 1997, ha sviluppato un processo di polimerizzazione senza l'ausilio di solventi, o composti idrossilici [4]. Il loro processo prevede l'estrazione di zuccheri (destrosio, ma anche saccarosio e glucosio) da farina di granturco, amido di frumento, barbabietola da zucchero, per effetto di un'idrolisi enzimatica e la successiva fermentazione ad acido lattico (Fig. 1-5).

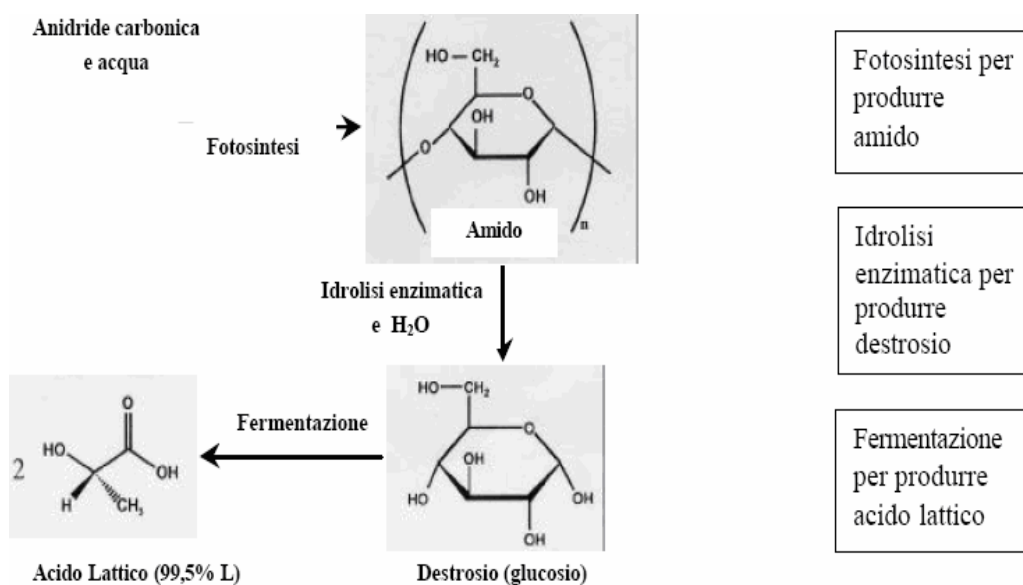


Fig. 1-5 produzione di acido lattico dalla fermentazione di amido proveniente da prodotti naturali

L'acido lattico viene convertito nel dimero (lattide) (Fig. 1-6) che viene purificato e successivamente polimerizzato ad acido polilattico, attraverso l'apertura dell'anello e senza ausilio di solventi. La chiralità della molecola di acido lattico e del suo dimero, rende necessario il controllo della stereospecificità della reazione. Polimeri ad alto peso molecolare prodotti a partire dal dimero L-Lattide presentano un livello di cristallinità maggiore rispetto a quelli ottenuti dal D-Lattide.

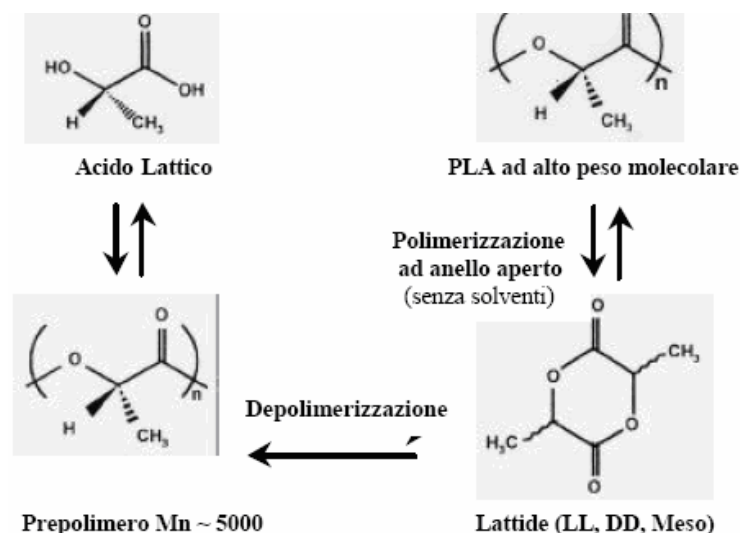


Fig. 1-6 fase di polimerizzazione del PLA

Il PLA è un polimero dalla struttura semicristallina, si presenta rigido e ha la peculiarità di essere al 100% compostabile e l'essere sintetizzato a partire da prodotti di fotosintesi, lo rende di fatto un materiale infinitamente riciclabile.

1.1.2 IL POLI (ϵ -CAPROLATTONE) (PCL)

Il PCL (Fig. 1-7) è un polimero parzialmente cristallino ottenibile per apertura del ciclo del ϵ -caprolattone, con un processo di polimerizzazione di tipo bulk che può procedere per via cationica o anionica con attacco sull'ossigeno acilico.

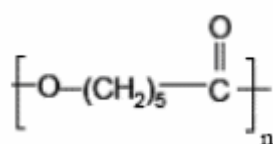


Fig. 1-7 struttura PCL

La polimerizzazione anionica avviene con la rottura del ciclo del ϵ -caprolattone ed è favorita dalla presenza di sali di stagno (l'ottoanato stannoso) e sfrutta alcoli a basso peso molecolare come iniziatori, i quali fungono anche da controllori del peso molecolare.

Le condizioni ottimali di polimerizzazione di questo materiale sono: solventi non polari, rapporto elevato caprolattone/iniziatore e temperatura di polimerizzazione non

superiore ai 20°C. Questo prodotto si mostra compatibile anche con altri tipi di polimeri, viene quindi spesso utilizzato in copolimerizzazioni (ad esempio con lo stirene o con il polimetilmetacrilato) e conferisce al materiale doti di flessibilità e una degradabilità crescente con la concentrazione. La possibilità da parte di microrganismi di destrutturare il poli ϵ -caprolattone è essenzialmente legata alla percentuale di fase amorfa presente nella matrice polimerica, poiché un alto grado di cristallinità ostacola l'attacco enzimatico sui gruppi idrolizzabili della catena polimerica. Un effetto simile è provocato dai cross-linking. La biocompatibilità di questo materiale lo rende indicato per applicazioni in campo farmaceutico e medico. Il PCL mostra una buona resistenza all'acqua, agli oli e ai solventi.

I film di PCL² testati sono stati ottenuti per filmatura in bolla, tecnica che consiste nell'estrusione di un tubo cavo di diametro ridotto, all'interno del quale viene insufflata dell'aria, che, oltre a indurre la solidificazione del fuso, riduce notevolmente lo spessore del tubolare (Fig. 1-8). All'uscita dall'estrusore (die), il polimero fuso viene gonfiato da una corrente d'aria immessa attraverso un condotto, ad una certa pressione (la portata d'aria costituisce uno dei maggiori parametri di lavoro, per questa tecnologia); contemporaneamente una serie di rulli posti verticalmente trainano il polimero, oramai solidificatosi, per poi avvolgerlo. Lo stiro provocato dai rulli in rotazione, rende questo tipo di lavorazione adatto solo a quei polimeri che presentano una certa resistenza (detta *melt strenght*) a questo tipo di sollecitazioni.

² I pellets di PCL utilizzati sono prodotti dalla Sigma Aldrich.

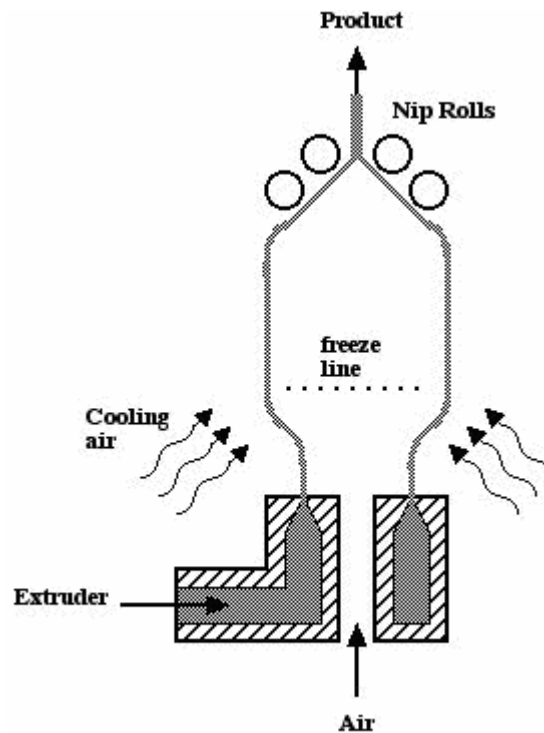


Fig. 1-8 Schema impianto film blowing

1.2 Film commerciali

Gli imballaggi alimentari sono realizzati con materiali che non dovrebbero rilasciare sostanze tossiche o pericolose. Tuttavia, l'imballaggio, specialmente se a contatto con un alimento caldo o lipofilo (contenente grassi), rilascia nell'alimento sostanze di tipo diverso e di quantità varia. Una corretta progettazione dell'imballaggio è tesa a minimizzare le cessioni da parte dell'imballaggio all'alimento, in modo da restare nei parametri definiti dal D.M. 21/3/1973. I materiali acquistati sono stati caratterizzati e processati.

1.2.1 Il polietilene (PE)

Il polietilene (o polietene) è una resina termoplastica, appartenente alla categoria delle poliolefine, sintetizzata a partire dalla molecola di etilene (Fig. 1-9)

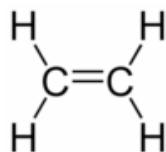


Fig. 1-9 struttura molecola di etilene

A causa della stabilità della molecola di etene, occorrono condizioni particolari per innescare il processo di polimerizzazione. Per la produzione industriale ci si avvale di due metodi in particolare:

- polimerizzazione ad alte temperature (oltre 200°C) e alte pressioni (oltre 200 bar), con iniziatori radicalici (sia anionici che cationici)
- polimerizzazione per coordinazione con l'ausilio di metalli di transizione come iniziatori della reazione (catalisi Ziegler-Natta)

La catena polimerica è composta da legami singoli carbonio-carbonio che conferiscono doti di elevata stabilità alla struttura, cosa che si ripercuote su proprietà fisiche quali temperatura di fusione, flessibilità e resistenza meccanica e che rende il PE adatto a svariate applicazioni.

Il Polietilene si presenta come un solido trasparente nel caso sia amorfo, oppure bianco, se prodotto in forma cristallina. Le svariate tecniche con cui si sintetizza il polietilene hanno permesso di influenzare parametri molto importanti ai fini tecnologici come il grado di cristallinità (che può arrivare a costituire l'80% della matrice) oppure il grado di ramificazione delle catene polimeriche, che incidono su tutte le proprietà del materiale (non ultime le sue capacità diffusionali); per cui il grande vantaggio di questa fibra risiede nella sua versatilità che permette di prediligere un processo di sintesi ad un altro, in virtù delle proprietà richieste. In particolare, nel settore del packaging, si impiegano due tipi di polietilene:

- **HDPE** (high-density polyethylene): di densità pari circa a 0,941 g/cc, è un tipo di polietilene poco ramificato, nel quale le forze intermolecolari sono più accentuate e quindi con maggior rigidità. Viene in genere ottenuto tramite una

polimerizzazione per coordinazione, con un sistema catalitico di tipo Ziegler-Natta. Presenta un elevato valore di cristallinità (>60%).

Le principali caratteristiche sono:

- bassa permeabilità all'acqua;
- scarsa capacità barriera all'ossigeno;
- buone proprietà di isolamento elettrico;
- resistente ad acidi;
- resistenza agli alcoli;
- resistenza allo stress-cracking;
- bassa resistenza agli agenti ossidanti;
- bassa resistenza ai solventi organici;
- non mostra problemi di idoneità alimentare (Fig. 1-10).

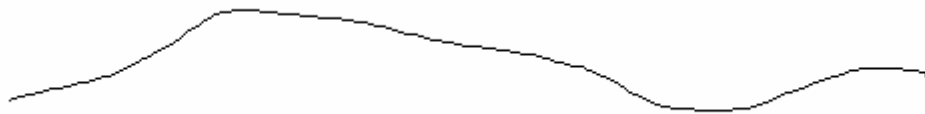


Fig. 1-10 HDPE

- **LDPE** (Low-density polyethylene) i valori di densità per questo tipo di polietene sono compresi tra 0,910-0,940 g/cc. Questo tipo di polimero è caratterizzato da un grande numero di catene laterali che impediscono un impacchettamento elevato per questa struttura; le forze intermolecolari risultano meno intense, il che conferisce all'LDPE maggiore flessibilità e duttilità rispetto al polietilene ad alta densità. Viene sintetizzato con un processo di tipo radicalico.

Le principali caratteristiche sono:

- grado di cristallinità minore dell'HDPE (<40%);

- oppone una scarsa barriera all'acqua ma ottima all'ossigeno;
- resistente ad acidi e alcoli;
- bassa resistenza agli agenti ossidanti, solventi e tensioattivi.

Inoltre, a causa della presenza di sferuliti, appare opaco. Anche in questo caso non si verificano particolari problemi per quanto riguarda l'idoneità alimentare (Fig. 1-11).



Fig. 1-11 LDPE

Nella tabella che segue (Tab. 1-1) sono riportati alcune proprietà caratteristiche del LDPE e HDPE.

	LDPE	HDPE
Massa volumica (g/cm³)	0,91-0,94	0,94-0,96
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	-25	-55/-125
Temperatura di fusione (°C)	98	137
Resistenza alla rottura (MPa)	8-30	22-30
Allungamento alla rottura (%)	100	10

Tab. 1-1 Proprietà caratteristiche LDPE e HDPE

Il campione di LLDPE (*linear-low-density polyethylene*) è un polietilene a bassa densità (con valori di densità che oscillano tra 0,915-0,925 g/cc) ma non eccessivamente ramificato come l'LDPE, le cui catene laterali sono ottenute introducendo in fase di polimerizzazione (che si avvale di un sistema Ziegler-Natta) delle α -olefine (1-esene, 1-ottene, 1-butene) e che mostra proprietà intermedie tra i due sopracitati materiali. Rispetto al LDPE, questo tipo di polietilene esibisce una

maggiore resistenza a trazione e agli impatti. Viene normalmente usato nella produzione di film sottili e buste, ma anche per copertura di cavi, contenitori o giocattoli, grazie alla sua resistenza, flessibilità e trasparenza.

1.2.2 Il Polietilentereftalato (PET)

Il polietilentereftalato (PET) è una resina termoplastica appartenente alla famiglia dei poliesteri. Principalmente usato come fibra, ha un ampio utilizzo anche nel settore del packaging come contenitore per liquidi o in imballaggi flessibili. Si presenta come un polimero semicristallino (Fig. 1-12).

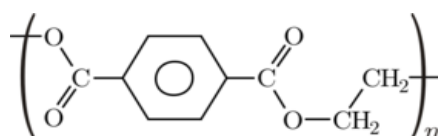


Fig. 1-12 Struttura chimica del polietilentereftalato

Il PET si ottiene attraverso una polimerizzazione per condensazione che prevede la transesterificazione del Dimetil-tereftalato (DMT) con glicole etilenico (Fig. 1-13); come prodotto di scarto si ottengono metano ed etilenglicole che viene riciclato nel processo.

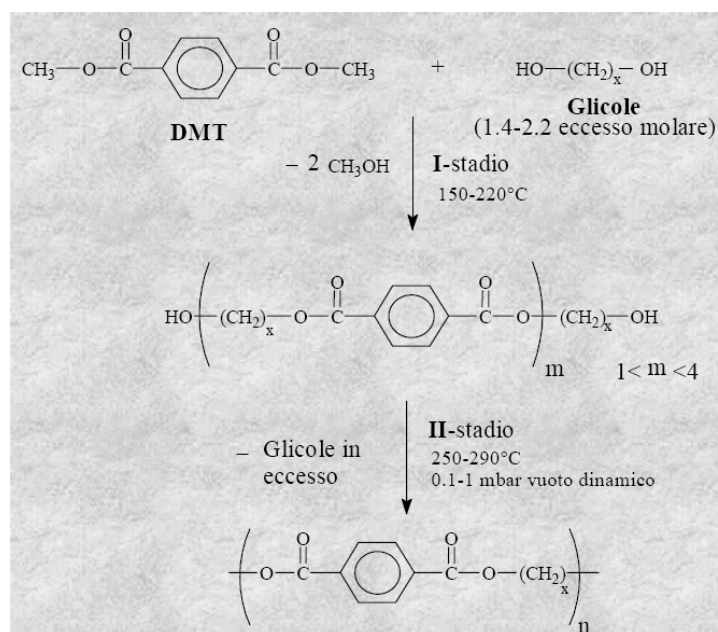


Fig. 1-13 Reazione di sintesi di PET

La reazione di polimerizzazione consta di due stadi: nel primo si lavora a pressione atmosferica e a temperature comprese tra 150-220 °C, utilizzando come catalizzatori della reazione acetati di piombo, zinco o cadmio. Nella seconda fase, invece si opera a basse pressioni (nell'ordine di 0,1-1 mbar) per facilitare l'eliminazione del glicole. Sebbene la stechiometria richieda un rapporto molare 1:1, per questo tipo di polimerizzazione, si procede sempre in eccesso di glicole etilenico in modo da incrementare la velocità di reazione e per eliminare in maniera più efficace il metanolo che può avere un effetto deleterio sul grado di polimerizzazione. Le elevate temperature a cui si lavora per ottenere il PET innescano fenomeni degradativi, che sono competitivi con il processo di crescita macromolecolare, per cui, per ottenere polietilentereftalato ad alto peso molecolare, si procede con una polimerizzazione allo stato solido sotto vuoto e in atmosfera inerte, per consentire ai grani di PET di cristallizzare e crescere.

Il PET può essere sia rigido che semi-rigido a seconda dello spessore della membrana; ha buone capacità barriera contro gas (queste incrementate da accoppiamenti con alluminio o polivinilalcol) e all'acqua. Resistente ad attacchi acidi, ai solventi, agli oli e ad idrocarburi. A seconda del grado di cristallizzazione (che può arrivare anche al 60%) mostra un intervallo di utilizzo che varia tra gli 80 e i 200 °C. Buone proprietà meccaniche, come un'alta resistenza ad impatto, lo rendono ideale per numerose applicazioni (Tab. 1-2)

	PET(polietilentereftalato)
Massa volumica (g/cm³)	1.34-1.39
Temperatura di transizione vetrosa(°C)	73
Temperatura di fusione (°C)	255
Resistenza alla rottura (MPa)	55-75
Allungamento alla rottura (%)	30-100

Tab. 1-2 Principali proprietà del PET

I campioni multistrato, come bilayer o multilayer, accoppiano le proprietà dei diversi strati polimerici di cui si compongono (ad esempio PET-LLDPE e PETmetLLDPE) per migliorare le proprietà barriera dei materiali.

1.3 Fenomeni di trasporto

1.3.1 Cenni teorici sui fenomeni di trasporto

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, ci si occuperà della migrazione (*diffusione*) di piccole molecole (*penetranti*) in o attraverso un solido, in particolare di un film polimerico (*mezzo diffusivo*).

Nel 1831, Mitchell fu il primo ad osservare che, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale. Successivamente, Graham, nel 1866, condusse uno studio sistematico al termine del quale formulò una descrizione del fenomeno di permeazione, inteso come un meccanismo di solubilizzazione-diffusione che a tutt'oggi è alla base di qualsiasi interpretazione fenomenologica [5][6][7][8].

Graham sostiene che il processo secondo cui le molecole di sostanze a basso peso molecolare permeano attraverso una membrana polimerica, sottoposta ad un gradiente di concentrazione, si compone di tre fasi distinte:

1. adsorbimento/dissoluzione
2. diffusione
3. desorbimento/evaporazione

La prima consiste nello scioglimento del penetrante nella zona ad alta concentrazione o ad alta pressione parziale, la seconda nella diffusione di quest'ultimo attraverso la membrana, nella terza, il penetrante evapora nella zona a bassa concentrazione o bassa pressione parziale (Fig. 1-14).

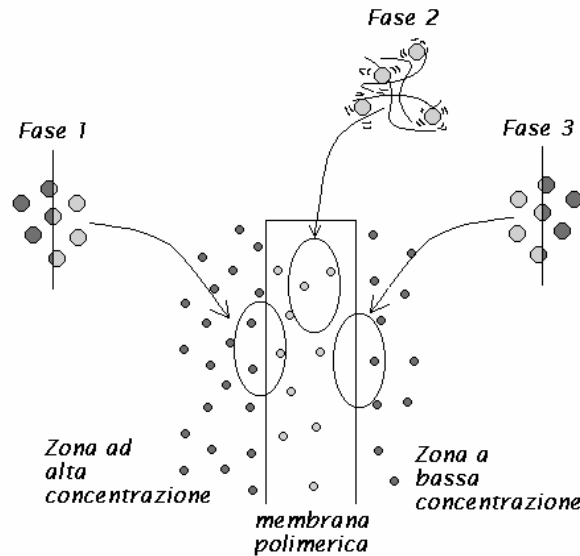


Fig. 1-14 Processo di permeazione

Il flusso di penetrante attraverso la membrana è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità P :

$$J = P \frac{\Delta p}{\ell} \quad (1.1)$$

dove ℓ è lo spessore della membrana.

Il coefficiente di permeabilità fornisce una misura diretta del flusso, senza però fornire nessuna informazione sul modo secondo cui le molecole permeano attraverso la membrana.

Secondo Graham questo dipende dalla velocità con cui le molecole diffondono all'interno della membrana e dall'affinità termodinamica tra membrana e penetrante.

Dato che il coefficiente di diffusione è indice di quanto il penetrante disciolto è abile nel muoversi attraverso le catene polimeriche e che il coefficiente di solubilizzazione, di par suo, è indice di quanto polimero e penetrante siano affini, ne consegue che, per risalire al meccanismo di permeazione, è necessario conoscere sia il coefficiente di diffusione sia quello di solubilizzazione.

1.3.2 Processo di solubilizzazione

Il coefficiente di solubilizzazione, come si è detto in precedenza, è indice dell'affinità esistente tra polimero e diffondente ed è definito come il rapporto tra la concentrazione del diffondente all'interno del polimero e l'attività di quest'ultimo nella fase esterna; per cui in condizioni di equilibrio:

$$\mu_{est} = \mu_{int} \quad (1.2)$$

$$\mu_{est} = \mu_{est}^0 + RT \ln (a_{est}) \quad (1.3)$$

$$\mu_{int} = \mu_{int}^0 + RT \ln (a_{int}) \quad (1.4)$$

Se si sceglie il medesimo stato standard per entrambe le fasi, ovvero quello del diffondente allo stato puro alla pressione ed alla temperatura di miscelazione, si ottiene:

$$\mu_{est}^0 = \mu_{int}^0 \quad (1.5)$$

$$a_{est} = a_{int} \quad (1.6)$$

$$S = \left(\frac{C_{int}}{a_{est}} \right)_{eq} = \left(\frac{C_{int}}{a_{int}} \right)_{eq} \quad (1.7)$$

dove $a_{est} = P_{est}$ nel caso di diffondenti gassosi.

L'interpretazione del fenomeno di solubilizzazione avviene mediante l'analisi dell'isoterma di assorbimento ovvero dell'andamento della concentrazione interna al variare, a temperatura costante, della concentrazione esterna o, nel caso di diffondenti gassosi, della pressione esterna.

Gli andamenti possibili dipendono dal tipo e dall'entità delle interazioni molecolari che si instaurano tra polimero e diffondente e sono riconducibili a tre tipi fondamentali di isoterme:

✓ isoterma lineare (Henry):

il diffondente si distribuisce nel polimero senza alterarne drasticamente la struttura ed interagendo debolmente con esso.

✓ isoterma inizialmente concava verso l'alto:

le molecole di diffondente interagiscono fortemente con il polimero rigonfiandolo e facilitando così l'ingresso di altre molecole.

✓ isoterma inizialmente convessa verso l'alto:

nel polimero esistono un limitato numero di siti d'interazione specifica con le molecole di diffondente.

Tale interazione può essere di varia natura, ad esempio di tipo fisico, nel caso di adsorbimento nei microvuoti congelati nella fase vetrosa o di tipo chimico nel caso di interazioni con legami a ponte idrogeno.

Naturalmente, per valori bassi di concentrazione, tutti gli andamenti devono convergere in un comportamento alla Henry poiché, a tali concentrazioni, le interazioni con il diffondente divengono trascurabili e quindi il sistema polimero-diffondente tende all'idealità (Fig. 1-15).

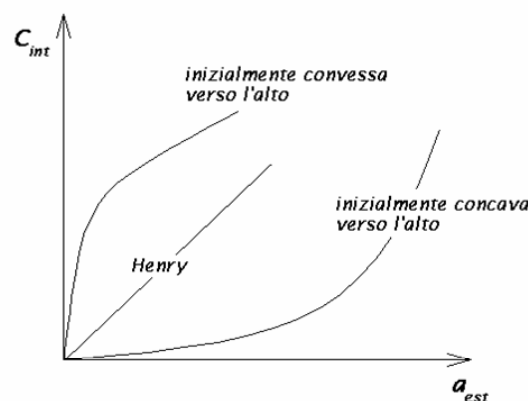


Fig. 1-15 isoterme di assorbimento

1.3.3 Processo di adsorbimento

Molecole ed atomi possono legarsi alle superfici in due modi :

- fisicamente (adsorbimento fisico): tra l'adsorbito e la superficie si instaura una debole attrazione a lungo raggio dovuta a interazioni tipo Van der Waals.

Anche se tale attrazione risulta debole, l'energia rilasciata alla superficie all'atto dell'adsorbimento è dello stesso ordine di grandezza dell'entalpia di condensazione (20 kJ/mol).

Durante il processo di adsorbimento fisico, l'identità chimica dell'adsorbito rimane intatta.

Non avendo luogo nessuna rottura di legami, l'adsorbimento fisico risulta, quindi, un processo termodinamicamente spontaneo ($\Delta G < 0$).

Dato che all'atto dell'adsorbimento si riducono i gradi di libertà traslazionali delle molecole gassose, la variazione d'entropia del processo risulta negativa, ne consegue che la corrispondente variazione d'entalpia deve risultare esotermica.

- chimicamente (adsorbimento chimico): l'adsorbito si deposita sulla superficie formando dei veri e propri legami chimici. Sebbene nell'adsorbimento chimico entrino in gioco interazioni più forti di quelle relative all'adsorbimento fisico, esso si verifica più difficilmente richiedendo requisiti più severi di compatibilità tra adsorbito e sito di adsorbimento. In alcuni casi straordinari, i legami che si instaurano con la superficie possono essere così forti da dare luogo alla dissociazione dell'adsorbito (adsorbimento dissociativo). L'adsorbimento dissociativo è quindi caratterizzato da un $\Delta S > 0$, in tal senso la variazione d'entalpia relativa al processo può anche risultare endotermica.

In entrambi i casi, i contributi energetici dell'adsorbimento dipendono dall'estensione della superficie disponibile all'adsorbimento. Infatti, al ridursi di quest'ultima, non è da escludere la possibilità che le molecole adsorbite possano interagire tra di loro, quando giacciono sulla superficie in prossimità l'una dell'altra.

L'adsorbimento viene trattato nella maniera termodinamica classica, assumendo che l'equilibrio si realizza quando il potenziale chimico delle molecole adsorbite, dipendente dal grado di ricoprimento della superficie, uguaglia quello delle molecole in fase gassosa, dipendente dalla pressione esterna.

1.3.4 Processo di diffusione

1.3.4.1 Diffusione di particelle a basso peso molecolare

Il processo di diffusione è un fenomeno empiricamente descritto dalla legge di Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.8)$$

In tale relazione si trova condensato il concetto che l'origine microscopica del flusso è il movimento stocastico delle particelle, moto browniano, che se la concentrazione non è costante, produce un flusso dalla regione a concentrazione più alta verso quella a più bassa (fig. 1-16).

Di fatto, ipotizzando un movimento “*random fly*” per le molecole di diffondente si ottiene:

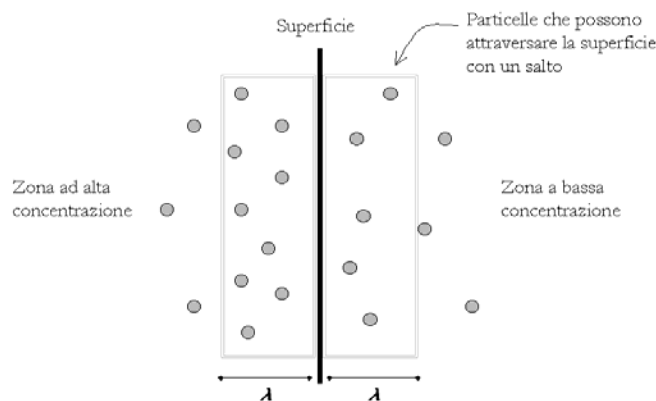


fig. 1-16 Moto browniano delle particelle.

$$J = \frac{1}{S \tau} (p_d \underbrace{S \lambda \rho_{\lambda-x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{sinistra}}} - p_s \underbrace{S \lambda \rho_{\lambda+x}}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ di particelle} \\ \text{presenti a} \\ \text{destra}}}) \quad (1.9)$$

dove p_d e p_s sono rispettivamente la probabilità di salto verso destra e verso sinistra,

λ è la distanza coperta dal salto diffusivo e τ è il tempo che intercorre tra due salti.

Dall'ipotesi di movimento alla “*random fly*” deriva:

$$p_d = p_s = 1/6 \quad (1.10)$$

dall'equazione (1.9) dividendo e moltiplicando il secondo membro per 2λ si ottiene:

$$J = -\frac{p_d}{\tau} 2\lambda^2 \left(\frac{\rho_{\lambda+x} - \rho_{\lambda-x}}{2\lambda} \right) \quad (1.11)$$

ed assumendo:

$$2\lambda \approx dx \Rightarrow 2\lambda^2 \approx \lambda^2 \quad \frac{l}{\tau} = v \quad (1.12)$$

si ha:

$$J = -\frac{l}{6} v \lambda^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \quad (1.13)$$

$$D = \frac{l}{6} v \lambda^2 \quad (1.14)$$

dove v è la frequenza di salto.

Tale modello fa luce su quale sia l'effetto dei moti browniani nel processo diffusivo, ma avendo ipotizzando un moto stocastico per il diffondente si è anche implicitamente ipotizzato che la velocità media delle particelle sia nulla.

Tale schematizzazione è valida solamente in assenza di un potenziale esterno poiché, in presenza di questo ultimo, la velocità media di una particella qualsiasi è data dalla seguente relazione:

$$v_x = -\frac{l}{\xi} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x}}_{F_x} \quad (1.15)$$

dove ξ è il coefficiente di frizione.

Il caso di un potenziale esterno diverso da zero richiede quindi un'equazione più generale di quella introdotta da Fick, che tenga conto non soltanto del flusso

stocastico delle particelle, ma anche del contributo dovuto alla presenza di un campo di forze.

Tenendo conto di entrambi i contributi, si scrive:

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\rho}{\xi} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.16)$$

poiché in condizioni d'equilibrio, risulta:

$$\rho_{eq}(x) \propto \exp \left[-\frac{U(x)}{k_B T} \right] \quad (1.17)$$

infine, si ha:

$$J = -\frac{\rho}{\xi} \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{(k_B T \ln(\rho n(-U)))}_{\mu} \quad (1.18)$$

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (1.19)$$

che è l'equazione di Stokes-Einstein.

Tale legge mostra che in condizioni di potenziale non zero, ciò che deve essere costante all'equilibrio non è la concentrazione ma il potenziale chimico.

1.3.4.2 Parametri che influenzano la diffusione

Sperimentalmente, si osserva che, al variare della temperatura in un intervallo in cui non avvengono transizioni di fase, la dipendenza del coefficiente di diffusione dalla temperatura può essere espressa da una legge di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_D}{R T} \right] \quad (1.20)$$

Da tale evidenza sperimentale si sono sviluppate una serie di teorie tese ad esplicitare tale dipendenza in funzione dei parametri molecolari che caratterizzano il sistema.

Tali teorie possono essere suddivise in due grandi categorie:

- ✓ teorie molecolari, nelle quali si cerca di dare una descrizione microscopica del fenomeno diffusivo basandosi sui movimenti del diffondente, dei segmenti molecolari e sulle forze agenti su di essi.
- ✓ teorie del volume libero, nelle quali si deriva una relazione tra volume libero, dimensioni caratteristiche del diffondente e coefficiente di diffusione.

1.3.5 Processo di permeazione

Come è stato più volte ripetuto nelle sezioni precedenti, il coefficiente di permeabilità risulta intrinsecamente dipendente dai coefficienti di solubilità e diffusione, secondo il meccanismo proposto da Graham.

Una maniera semplice ed immediata per esplicitare tale dipendenza può essere dedotta da una banale osservazione sperimentale.

Si consideri una membrana polimerica soggetta ad una differenza di pressione di valore qualsiasi. Si ha che:

- ✓ se la solubilità risulta nulla, il profilo di concentrazione all'interno della membrana risulterà nullo in ogni punto. Ne consegue che, qualunque sia il valore del coefficiente di diffusione, il flusso che si viene ad instaurare all'equilibrio è pari a zero;
- ✓ risultando il coefficiente di permeabilità proporzionale a tale flusso, anch'esso, a sua volta, sarà nullo;
- ✓ se risulta nullo il coefficiente di diffusione, qualsiasi profilo di concentrazione si instauri, all'equilibrio, all'interno della membrana, il flusso che ne scaturirà sarà nullo, comportando anche in questo caso un coefficiente di permeabilità uguale a zero.

Ciò significa che il coefficiente di permeabilità può essere inteso come il prodotto dei parametri che caratterizzano la solubilità e la diffusività, in quanto, l'annullarsi di una di tali grandezze determina l'annullamento anche della permeabilità.

In particolare se consideriamo il caso monodimensionale, il flusso J è dato da:

$$J = cu_x = c \frac{F}{\xi} = -\frac{c}{\xi} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (1.21)$$

Sostituendo la relazione di Einstein, che lega il coefficiente di frizione alla diffusività termodinamica D_t e considerando che il potenziale chimico è dato da:

$$U = U_0 + RT \ln(a) \quad (1.22)$$

si ottiene:

$$J = -D_t \frac{c}{a} \frac{\partial a}{\partial x} = -D_t S \frac{\partial a}{\partial x} = -P \frac{\partial a}{\partial x} \quad (1.23)$$

Uguagliando l'espressione del flusso calcolato termodinamicamente a quella fenomenologica di Fick, data da:

$$J = -D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.24)$$

dove compare il coefficiente di diffusione binario (quello tipicamente ricavato da dati sperimentali), si ottiene la relazione tra D_i e D_t :

$$D_i = D_t S \frac{\partial a}{\partial c} \quad (1.25)$$

In particolare i due coefficienti di diffusione coincidono se S è costante (caso materiali fickiani ideali).

Se S è funzione di c , tipicamente lo è anche D_i e sussiste la seguente relazione:

$$P_{medio} = D_{medio} \times S_{medio} \quad (1.26)$$

dove P_{medio} , D_{medio} e S_{medio} sono i valori medi integrali nell'intervallo di concentrazione corrispondente all'esperimento.

Una prova di permeabilità viene condotta imponendo condizioni al contorno di attività del penetrante costanti nel tempo, a_0 a monte e a_1 a valle della membrana e riportando la quantità di diffondente permeata in funzione del tempo, si ottiene una curva di permeabilità che in genere si presenta come in Fig. 1-17.

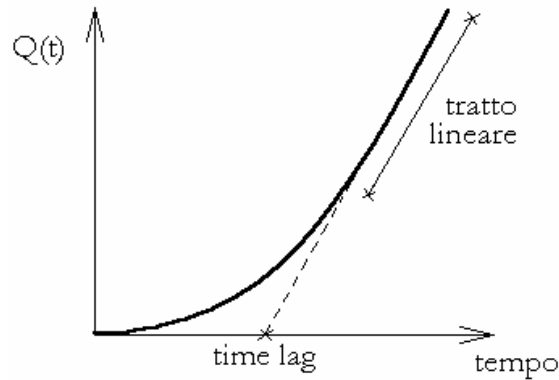


Fig. 1-17 curva di permeabilità

Praticamente tale situazione sperimentale si verifica quando il $\Delta c/c \ll 1$ condizione verificabile a posteriori.

Nella curva di permeabilità si distinguono due zone: il transitorio iniziale caratterizzato da un continuo aumento della pendenza e il tratto rettilineo di regime. Dal tratto finale è possibile stimare il coefficiente di permeabilità, mentre dall'intercetta di tale tratto con l'asse delle ascisse, "time lag", si ottiene una valutazione del coefficiente di diffusione. L'equazione nel caso fickiano ideale per l'andamento a tempi lunghi è la seguente:

$$\frac{Q(t)}{A} = \frac{D_i c_0}{\ell} (t - \text{time lag}) \quad (1.27)$$

dove A è l'area ortogonale al flusso e $\text{time lag} = \ell^2 / 6D_i$.

Nel caso fickiano non ideale è ancora vero che $\text{time lag} / \ell^2$ è costante, ma in tal caso questo rapporto è funzione dell'intervallo $[c_0, c_1]$, in quanto la diffusività è funzione della concentrazione e nell'espressione del time lag compare il valor medio di D_i

Nota la pendenza $\frac{dp}{dt}$ del tratto stazionario, dividendo per l'area della membrana si può calcolare il flusso che è collegato al coefficiente di permeabilità dalla seguente relazione:

$$J_{ss}\ell = \int_0^l J_{ss} dx = - \int_0^l P \frac{da_{ss}}{dx} dx = - \int_{a_0}^{a_1} P da = P_{\text{exp}}(a_0 - a_1) \quad (1.28)$$

da cui si ottiene, nell'ipotesi che le attività nella fase esterna liquida siano date dalle concentrazioni:

$$P_{\text{exp}} = J_{ss} \frac{\ell}{c_1 - c_0} \quad (1.29)$$

dove P_{exp} è la permeabilità sperimentale media, ℓ è lo spessore della membrana.

Se il materiale è fickiano ideale P_{exp} è la permeabilità, altrimenti è una media integrale tra le attività di monte e valle.

Nel caso di un polimero gommoso, solubilità e diffusività sono rispettivamente descritte da due parametri indipendenti S e D , per cui risulta:

$$P = D * S \quad (1.30)$$

Per i polimeri vetrosi e per quelli semicristallini, complicandosi sia il processo di solubilizzazione sia quello di diffusione, risulta molto più difficile esplicitare la dipendenza del coefficiente di permeabilità da tali grandezze.

Di seguito vengono riportati modelli nei quali si è tentato di prevedere la permeabilità in questi casi.

Tali modelli pervengono a relazioni che differiscono dall'equazione (1.30) solo nella forma, ma non nel contenuto dovendo rispettare il principio di solubilizzazione-diffusione che è alla base del fenomeno di permeazione.

1.3.5.1 Parametri che influenzano la permeabilità

I parametri fondamentali che influenzano il passaggio di aeriformi in un materiale sono:

- ✓ la natura chimica del polimero;
- ✓ la cristallinità e l'orientamento;
- ✓ il volume libero;
- ✓ la coesione molecolare;
- ✓ la sensibilità all'umidità;
- ✓ la sensibilità alla temperatura.

La natura del polimero e del permeante sono chiaramente i primi fattori da considerare: un polimero polare sarà impermeabile ai composti apolari (come gli idrocarburi) non essendoci alcuna affinità chimica tra le due specie, ma a contatto con un specie polare, si rigonfierà, perderà le sue proprietà meccaniche e trasuderà. Discorso opposto si può fare per i polimeri apolari. Quindi il tipo di materiale polimerico da impiegare (polare od apolare) è automaticamente determinato dalla polarità del permeante. A titolo esemplificativo le poliammidi possono essere efficacemente usate per confinare gli idrocarburi ma non l'acqua e le poliolefine per contenere l'acqua ma non gli idrocarburi.

Il metodo più semplice per migliorare l'impermeabilità di un materiale polimerico è aumentarne il grado di cristallinità: le zone amorfe sono, infatti, quelle a più bassa densità e quindi più facilmente attraversabili dai soluti, mentre quelle cristalline sono talmente compatte che nemmeno la più piccola molecola di gas può penetrarvi e quindi possono essere soltanto aggirate.

Aumentando la quantità di isole cristalline presenti nel materiale, si obbliga il permeante a percorrere un tragitto più lungo per attraversare il materiale, che risulta costituire quindi una più efficace barriera alla sua diffusione. Si può allora affermare

che tanto maggiore è il grado di cristallinità di un polimero, tanto maggiore saranno le sue proprietà barriera [10]. Inoltre, l'orientamento dei cristalli in strutture ordinate a lungo raggio obbliga il soluto a muoversi lungo un percorso particolarmente tortuoso.

L'aumento della cristallinità può essere ottenuto in quattro modi:

- ✓ tramite l'impiego di agenti nucleanti, che permettono la nascita e lo sviluppo di un numero molto maggiore di nuclei cristallini (in questo campo rientrano quindi anche le nanocariche);
- ✓ con adeguati trattamenti termici che favoriscano, ove possibile, l'organizzazione o la riorganizzazione delle macromolecole in strutture regolari e compatte;
- ✓ ricorrendo a miscele con polimeri a più elevata cristallinità in modo da inserire in una matrice prevalentemente amorfa un numero quanto più elevato possibile di isole cristalline;
- ✓ orientando (per stiramento) le macromolecole, in modo da aumentare l'ordine microstrutturale favorendo quindi la formazione di cristalli. Da notare che, in questo modo, non solo si allineano le catene polimeriche, ma anche i neoformati cristalli, con duplice positivo effetto sulle proprietà barriera del materiale. Ovviamente, per polimeri amorfi, questa tecnica non comporta significativi vantaggi.

Il volume libero è lo spazio non occupato dalle molecole (o dagli atomi) di un materiale che vibrando attorno alla loro posizione media occupano un volume maggiore del proprio. Queste vibrazioni causano un continuo allontanamento ed avvicinamento delle molecole contigue facilitando od ostacolando, rispettivamente, il moto di un permeante attraverso il materiale.

Un altro parametro importante è la coesione delle molecole di polimero che indica l'entità delle forze (interazioni deboli tipo Van der Waals e dipolo-dipolo) che

mantengono unite le macromolecole: tanto più è alta, tanto minori saranno le distanze intermolecolari e quindi tanto maggiore sarà la difficoltà con cui un soluto può insinuarsi tra le catene e quindi di attraversare il materiale. Facendo assorbire una sostanza di basso peso molecolare si riesce ad allontanare le macromolecole diminuendone la coesione e quindi l'energia di attivazione del processo diffusivo.

L'effetto dell'umidità sulle proprietà di un polimero dipende dal suo carattere idrofobo o idrofilo: nel primo caso non si ha un significativo assorbimento di acqua (e.g. PE e PET), la coesione molecolare non viene minata e pertanto le proprietà barriera rimangono inalterate; nel secondo caso è fondamentale la natura dei gruppi sostituenti: alcuni polimeri come le poliammidi aromatiche, infatti, assorbono acqua ma non perdono coesione, altri - come i polialcoli (e.g. EVOH) e le poliammidi con gruppi ammidici non protetti da sostituenti ingombranti (come il Nylon 6), che assorbono l'acqua (che si insinua tra le catene diminuendone la coesione), rigonfiano e diventano permeabili.

L'effetto della temperatura sulla permeabilità è uguale per tutti i polimeri: l'aumento della temperatura provoca l'incremento della permeabilità. Alcuni polimeri ne risentono più di altri: in genere quanto minore è la permeabilità tanto maggiore è la perdita di prestazioni che accompagna l'aumento della temperatura [9][10].

1.3.6 Cenni di comportamenti non fickiani: effetti viscoelastici dei polimeri

Analizziamo il meccanismo alla base delle cinetiche di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare in polimeri [9][10][11]. Il comportamento esibito dal polimero è funzione del numero di Deborah De , che rappresenta il rapporto adimensionale tra il tempo caratteristico della diffusione e quello tipico del rilassamento:

$$De = \tau_{diffusione} / \tau_{rilassamento} \quad (1.31)$$

Se il tempo di diffusione è molto minore del tempo di rilassamento ($De \ll 1$), in un primo tempo la diffusione avviene in un polimero che non rilassa e quindi la caratteristica appare fickiana. Qualora la quantità di diffondente sia tale da plasticizzare il polimero su scale di tempo più lunghi, l'andamento dell'assorbimento M_t nel tempo sarà caratterizzato da un primo plateau pseudostazionario seguito, a tempi più lunghi, da un secondo plateau pari all'assorbimento di equilibrio nel polimero plasticizzato.

La condizione opposta ($De \gg 1$) si verifica quando il tempo di rilassamento è molto minore del tempo caratteristico della diffusione. In tal caso il processo è controllato dalla diffusione e il tempo di avanzamento del fronte di plasticizzazione è minore di quello necessario al diffondente per portarsi in equilibrio, di modo che il diffondente veda una situazione di tipo fickiana nel polimero rilassato (si noti che a rigore l'effetto della plasticizzazione può essere significativo non solo sulla cinetica ma anche sul valore stesso dell'equilibrio).

Il caso matematicamente più complesso si verifica nel caso viscoelastico, quando i due fenomeni avvengono sulla stessa scala di tempo ($De \approx 1$). Ovviamente la transizione tra questi tipi di comportamento è controllata dalla temperatura. Qualora il processo di rilassamento è maggiormente attivato di quello di diffusione (come accade in molti polimeri vetrosi) un aumento della T può favorire una diminuzione del numero di Deborah, portando ad esempio ad un'evoluzione del comportamento da viscoelastico a Fickiano plasticizzato. Lo stesso effetto a parità di T può essere indotto all'aumentare dell'attività di penetrante dall'azione plasticizzante dello stesso.

Berens e Hopfenberg hanno interpretato con un modello semiempirico il comportamento non fickiano viscoelastico in determinati range di attività e temperature. Il modello [11] suppone l'additività della massa assorbita per effetto del

meccanismo Fickiano e per quello di plasticizzazione introducendo il fattore empirico

$\phi_f (0 < \phi_f < 1)$:

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \phi_f \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(\pi (2n+1))^2} \exp \left[-\frac{D_i t}{\ell^2} (\pi (2n+1))^2 \right] \right] + (1 - \phi_f) [1 - \exp(-kt)] \quad (1.32)$$

ϕ_f tiene conto dell'effetto di rilassamento della zona amorfa indotto dal penetrante, e k è il reciproco del tempo caratteristico di tale fenomeno. Dimostriamo che ϕ_f considera l'effetto di rilassamento della zona amorfa indotto dal penetrante; infatti sapendo che il processo di assorbimento nel caso viscoelastico è caratterizzato dalla sovrapposizione lineare del processo diffusivo fickiano e di quello derivante dal rilassamento secondo la relazione puramente additiva:

$$M_t = M_{t,F} + M_{t,R} \quad (1.33)$$

la massa totale assorbita secondo un meccanismo Fickiano è data da:

$$M_{t,F} = M_{\infty,F} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-kt) \right] \quad (1.34)$$

Il processo di rilassamento è assunto essere del primo ordine nella differenza di concentrazione tra il valore di equilibrio e quello attuale, dando luogo alla relazione:

$$\frac{dM_{tR}}{dt} = k(M_{\infty,R} - M_{t,R}) \quad (1.35)$$

Integrando la relazione suddetta, in cui k è la velocità di rilassamento, si ha l'espressione:

$$M_{t,R} = M_{\infty,R} [1 - \exp(-kt)] \quad (1.36)$$

Sommando i due termini Fickiano e di rilassamento si ottiene la (1.32) dove:

$$\phi_f = M_{\infty,fick} / M_{\infty,tot} \quad \text{e} \quad M_{\infty,tot} = M_{\infty,fick} + M_{\infty,R} \quad (1.37)$$

Il modello in esame ha una sua immediata estensione, che consente il fitting di casi anomali di diffusione, in cui si osserva la presenza di un minimo relativo nella curva

di assorbimento (Fig. 1-18) nel caso di comportamento viscoelastico. Questo comportamento è stato osservato nel caso del metanolo in PVC.

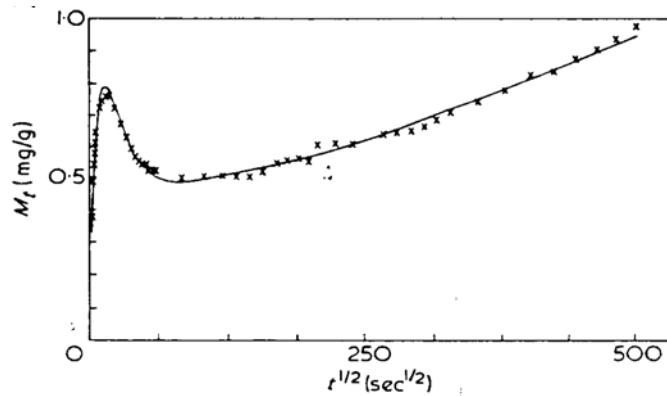


Fig. 1-18 Assorbimento di metanolo in PVC a T 30°C

Si consideri che i polimeri in realtà presentano uno spettro di tempi di rilassamenti, derivante dalla presenza di più modi di movimento coordinato di gruppi molecolari di dimensione caratteristica diversa (si pensi ad esempio alla teoria della reptation).

Tenendo conto di questo, l'espressione per l'assorbimento derivante dal rilassamento diviene:

$$M_{t,R} = \sum_i M_{\infty,i} [1 - \exp(-k_i t)] \quad (1.38)$$

k_i è il reciproco del tempo caratteristico i -esimo di rilassamento.

Nel caso proposto da Hopfenberg, l'analisi è stata eseguita utilizzando due velocità caratteristiche di rilassamento a cui sono associate due parametri di fitting $M_{\infty,i}$. Dal fitting si ottiene che uno degli $M_{\infty,i}$ assume un valore negativo, il che fisicamente significa che il sistema presenta un primo processo di riarrangiamento a tempi più brevi a cui è associato un parziale desorbimento (questo è plausibile in quanto il metanolo non è un solvente per il PVC).

Si ricordi che invece la presenza di un massimo relativo è tipicamente giustificabile dal fatto che il solvente induce la cristallizzazione del polimero che ne riduce la capacità di assorbire solvente (in termini e cinetici e soprattutto di equilibrio).

Una vasta casistica sperimentale ha mostrato come il peso che il termine di rilassamento ha sul processo complessivo di assorbimento è maggiore allorquando la prova è eseguita in maniera incrementale, piuttosto che integrale.

Questo è dovuto al fatto che il processo di assorbimento avviene dapprima nei vuoti pre-esistenti e solo successivamente coinvolge il volume libero derivante dal riarrangiamento delle macromolecole. Pertanto, quando si parte da una situazione in cui i vuoti pre-esistenti sono almeno in parte saturati (incrementale), il meccanismo di assorbimento è sostanzialmente dominato dall'energia di attivazione del processo di assorbimento. Per lo stesso motivo, il processo di assorbimento è funzione anche della storia termica e di processo del polimero, che influenza la distribuzione del volume libero pre-esistente.

Bibliografia

- [1] <http://www.polimerica.it>
- [2] David Plackett, *Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites*, Journal of Polymers and the Environment, Vol. 12, No. 3, July 2004.
- [3] Dieter Bendix, *Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications, polymer degradation and stability*, 59 (1998) 129-135.
- [4] <http://www.cargill.it>
- [5] J.Crank, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [6] H. F. Mark et al “*Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*”.
- [7] D.R: Paul e W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976).
- [8] J.Comyn Editors, Elsevier Applied Science Publishers LTD, New York,(1985).
- [9] G. Mensitieri, A. Apicella, J.M. Kenny and L.Nicolais, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 37, 381-392 (1989).
- [10] H.B. Hopfenberg and H.L. Frisch, J. Polym.Sci., Polym. Phys. Ed., 7,405 (1969).
- [11] A.R. Berens and H.B. Hopfenberg, *Polymer*, 19, 489 (1978).

Capitolo II

Modelli matematici

2.1 Modelli matematici per la descrizione della termodinamica di assorbimento e le proprietà di trasporto di massa di sostanze a basso peso molecolare nei materiali per il packaging.

Sono stati sviluppati modelli e tool matematici per predire le proprietà barriera (solubilità, diffusività, permeabilità) dei materiali utilizzati per il packaging alimentare ed degli stessi trattati ad alta pressione.

Le teorie prese in esame, molte e diverse tra loro, ognuna delle quali adatta a spiegare fenomeni ed interazioni differenti, vengono poi impiegate per i diversi tipi di polimeri (vetrosi e gommosi) in analisi.

2.1.1 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri gommosi e la modellazione del comportamento PVT

2.1.1.1 La teoria Sanchez-Lacombe

I modelli teorici selezionati per predire i dati PVT dei polimeri gommosi puri e dei composti a basso peso molecolare sono le equazioni di stato (EOS) di Sanchez-Lacombe e di Simha-Somcynsky.

La teoria di Sanchez-Lacombe è la teoria del “*lattice fluid*”, dove gli esameri sono distribuiti su tutto il reticolo, ma non tutti i siti sono occupati [1][2].

Per questo modello, il principale problema è la determinazione del numero di configurazioni disponibili per il sistema di N molecole ciascuna delle quali occupa r siti, mentre N_0 sono i siti vacanti. Il potenziale chimico μ è dato da:

$$\mu = rN\varepsilon^*[-\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T}\tilde{v}[(1 - \tilde{\rho})\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r}\ln\tilde{\rho}]] \quad (2.1)$$

dove $\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{v}$ e $\tilde{\rho}$ sono temperatura, pressione, volume e densità ridotta, definite come:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; T^* = \frac{\varepsilon^*}{k} \quad (2.2)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}; P^* = \frac{\varepsilon^*}{k} \quad (2.3)$$

$$\tilde{v} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{V}{V^*}; V^* = N(rv^*) \quad (2.4)$$

dove ε^* è l'interazione per mero e v^* è il volume di impacchettamento di mero.

All'equilibrio il potenziale chimico (l'energia libera) è al minimo e pertanto soddisfa la seguente equazione di stato (SL-EOS):

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - \frac{1}{r})\tilde{\rho}] = 0 \quad (2.5)$$

In generale ci sono tre soluzioni all'equazione di stato; le soluzioni ai valori più bassi e più alti di $\tilde{\rho}$ forniscono i valori minimi di energia libera, mentre i valori intermedi di $\tilde{\rho}$ danno i valori massimi di energia libera. Il minimo ad alta densità (alcuni siti sono vuoti) corrisponde alla fase liquida mentre il minimo a bassa densità corrisponde alla fase gas o vapore (la maggior parte dei siti sono vuoti). Ad una data pressione ci sarà un'unica temperatura alla quale i due minimi saranno uguali; la temperatura e la pressione di saturazione, dove liquido e vapore sono in equilibrio.

Inoltre quando la temperatura e la pressione di saturazione aumentano, le differenti densità del liquido e del vapore diminuiscono fino a raggiungere una temperatura e

una pressione dove le densità delle due fasi sono uguali; questo unico punto nel piano T, P è il punto critico (T_C, P_C) . Per il “*lattice fluid*”, il punto critico nelle variabili ridotte è funzione solo della dimensione del r-mero.

$$\tilde{\rho}_c = \frac{1}{(1+r^{1/2})} \quad (2.6)$$

$$\tilde{T}_C = 2r\tilde{\rho}_c^2 \quad (2.7)$$

$$\tilde{P}_C = \tilde{T}_C [\ln(1+r^{1/2}) + (1/2 - r^{1/2})/r] \quad (2.8)$$

Si osserva che mentre \tilde{T}_C aumenta all'aumentare di r , \tilde{P}_C e $\tilde{\rho}_c$ diminuiscono con r .

Un fluido è caratterizzato da tre parametri molecolari ε^*, v^* e r , o dai tre parametri dell'equazione di stato T^*, P^* e ρ^* . Le relazioni tra questi parametri sono:

$$\varepsilon^* = kT^* \quad (2.9)$$

$$v^* = k \frac{T^*}{P^*} \quad (2.10)$$

$$r = \frac{MP^*}{kT^*\rho^*} = \frac{M}{\rho^*v^*} \quad (2.11)$$

In linea di principio tutte le proprietà termodinamiche possono essere utilizzate per determinare questi parametri, ma i dati di pressione del vapore saturo sono particolarmente utili, visto che sono disponibili in letteratura per una grande varietà di fluidi.

Per un polimero liquido $r \rightarrow \infty$, quindi l'equazione di stato si riduce semplicemente:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1-\tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (2.12)$$

Per l'estensione della teoria “*lattice fluid*” alle miscele, occorre adottare appropriate regole di combinazione. Per il modello “*lattice fluid*” ciascun componente ha il proprio volume del mero v_i^* , nella miscela bisogna considerare che tutti i meri

occupano lo stesso volume medio v^* . Le regole di combinazione definiscono le proprietà della miscela:

1. se la molecola i -esima occupa r_i^0 siti nello stato puro ed occupa un volume molecolare di $r_i^0 v_i^*$, in miscela occupa r_i siti, tali che:

$$r_i^0 v_i^* = r_i v^* \quad (2.13)$$

Questa regola garantisce l'additività dei volumi:

$$V^* = r_1^0 N_1 v_1^* + r_2^0 N_2 v_2^* = (r_1 N_1 + r_2 N_2) v^* \quad (2.14)$$

2. il numero totale delle interazioni di coppia in miscela è dato dalla somma delle coppie di interazioni di coppia dei componenti nello stato puro, cioè:

$$\left(\frac{z}{2}\right)(r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = \left(\frac{z}{2}\right)(r_1 N_1 + r_2 N_2) = \left(\frac{z}{2}\right)rN \quad (2.15)$$

dove z è il numero di coordinazione del reticolo e:

$$r = x_1 r_1^0 + x_2 r_2^0 = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (2.16)$$

dove x_i è la frazione molare.

3. le pressioni caratteristiche sono additive in miscela:

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta P^* \quad (2.17)$$

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2P_{12}^* \quad (2.18)$$

dove P_{12} rappresenta il termine di interazione, che misura la deviazione dall'idealità ed è ricavato dal fitting dei dati sperimentali;

$$\phi_1 = \frac{r_1 N_1}{rN} = 1 - \phi_2 \quad (2.19)$$

Dalle prime due regole di combinazione risulta che il volume medio per ciascun mero è dato dalla seguente espressione:

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^* \quad (2.20)$$

dove

$$\phi_1^0 = \frac{r_1^0 N_1}{rN} = 1 - \phi_2^0 \quad (2.21)$$

Inoltre le concentrazioni ϕ_1 e ϕ_1^0 sono relazionate secondo la seguente equazione:

$$\phi_1^0 = \frac{\phi_1}{\phi_1 + \nu\phi_2}; \phi_1 = \frac{\nu\phi_1^0}{\nu\phi_1^0 + \phi_2^0} \quad (2.22)$$

$$\nu = \frac{v_1^*}{v_2^*} \quad (2.23)$$

dalla definizione di ϕ_i data nella (2.21) e dalla prima regola di combinazione, può essere calcolata la frazione di volume del componente 1:

$$\phi_1 = \frac{m_1 / \rho_1^*}{m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^*} \quad (2.24)$$

dove m_1 e m_2 sono le rispettive frazioni in massa.

Il volume della miscela è il seguente:

$$V = (N_0 + rN)v^* = V^*\tilde{v} \quad (2.25)$$

il volume ridotto \tilde{v} può essere espresso in termini di volume specifico della miscela v_{sp} o in termini di densità di massa:

$$\tilde{v} = v_{sp} / v_{sp}^* = \rho^* / \rho = 1 / \tilde{\rho} \quad (2.26)$$

$$v_{sp}^* = m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^* = 1 / \rho^* \quad (2.27)$$

La pressione caratteristica P^* è fortemente correlata alla densità di energia di coesione e considerando la terza regola di combinazione (2.17) avremo:

$$\varepsilon^* = P^* v^* = (\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta P^*)(\phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^*) \quad (2.28)$$

È utile introdurre le variabili ridotte; il volume ridotto e la densità ridotta sono definite dall'equazione (2.26), mentre la temperatura e la pressione ridotta sono definite di seguito:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; T^* = \frac{\varepsilon^*}{k} \quad (2.29)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (2.30)$$

dove ε^* è calcolato con l'equazione (2.28) e P^* con la (2.17); inoltre dalle equazioni (2.28) e (2.22), T^* viene espresso come:

$$\frac{T^*}{T} = \frac{1}{\tilde{T}} = \frac{\frac{\phi_1}{\tilde{T}_1} + \frac{\nu\phi_2}{\tilde{T}_2}}{(\phi_1 + \nu\phi_2) - \phi_1\phi_2 X} \quad (2.31)$$

dove

$$X = \Delta P^* \nu^* / kT \quad (2.32)$$

2.1.1.2 La teoria Simha-Somcynsky

La teoria Simha-Somcynsky è comunemente detta teoria dei “holes” [3][4]. Il reticolo include “holes” che sono spazi non occupati da segmenti molecolari. La variazione totale di volume del sistema è controllata dai cambiamenti co-operativi del numero di vuoti ed del volume del sito (cell volume).

La funzione di ripartizione configurazionale Z , per un fluido puro di N molecole è definita dall'equazione (2.33):

$$Z = g v_f^{cN} \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right) \quad (2.33)$$

dove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. Il primo termine dell'equazione (2.33), g rappresenta il fattore combinatoriale che si presenta dalla sistemazione dei siti con segmenti molecolari e dei siti vuoti nel reticolo. Le teorie di Flory and Huggins sono state usate per derivare questo termine:

$$\ln g = -N \ln y - \left\{ \frac{Ns(1-y)}{y} \right\} \ln(1-y) \quad (2.34)$$

dove y rappresenta la frazione di siti occupati e s il numero di segmenti per molecola.

Il secondo termine dell'equazione (2.33) v_f rappresenta il volume libero attribuito alla flessibilità di una catena. Il volume libero viene calcolato come la differenza tra il volume per segmento e il volume interno del segmento. La teoria dei “vuoti” considera la lunghezza libera come solido ($\omega^{1/3} - 2^{-1/6} v^{*1/3}$) e la lunghezza libera come gas ($\omega^{1/3}$) che vengono linearmente mediati con la frazione di sito occupata.

$$v_f = [y(\omega^{1/3} - 2^{-1/6} v^{*1/3}) + (1-y)\omega^{1/3}]^3 \quad (2.35)$$

dove $\omega = \frac{yV}{Ns}$ è il volume della cella, V è il volume totale del sistema e v^* il volume caratteristico del segmento. Inoltre $s = c = 1$ usato generalmente per piccole molecole sferiche, e $3c = s + 3$ è applicato per catene di molecole flessibili.

Il termine E_0 dell'equazione (2.33) è l'energia di interazione del sistema ed è descritta dall'equazione del potenziale di Lennard-Jones tra tutte le coppie di segmenti.

$$2E_0 = yNqz\varepsilon^* \left[1.011 \left(\frac{v^*}{\omega} \right)^4 - 2.409 \left(\frac{v^*}{\omega} \right)^2 \right] \quad (2.36)$$

dove ε^* rappresenta l'energia di interazione caratteristica per coppia di segmenti, $qz = s(z-2) + 2$ è il numero di siti vicini per catena e z il numero di coordinazione. Dalla funzione di partizione configurazionale, l'energia libera di Helmholtz A può essere ottenuta dalla seguente relazione:

$$A = -kT \ln Z \quad (2.37)$$

Per ottenere l'energia libera come funzione di V , N e T , y è calcolato dalla minimizzazione dell'energia libera come:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_{V,N,T} = 0 \quad (2.38)$$

Dall'equazione (2.38) si ottiene che y viene calcolato secondo la (2.39):

$$\frac{s}{3c} \left(\frac{s-1}{s} - \frac{\ln(1-y)}{y} \right) - \frac{2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} - 1/3}{1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3}} - \frac{y}{6(y\tilde{V})^2 \tilde{T}} \left(2.409 - \frac{3.039}{(y\tilde{V})^2} \right) = 0 \quad (2.39)$$

dalla termodinamica:

$$P = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T,N} \quad (2.40)$$

L'equazione di stato di Simha-Somcynsky (SS-EOS) è data come:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} \right]^{-1} + \frac{2y}{(y\tilde{V})^2 \tilde{T}} \left[\frac{1.011}{(y\tilde{V})^2} - 1.2045 \right] \quad (2.41)$$

dove \tilde{T} , \tilde{P} e \tilde{V} sono le variabili ridotte definite come:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.42)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (2.43)$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (2.44)$$

I tre parametri caratteristici T^* , P^* e V^* sono definiti come segue:

$$T^* = \frac{qz\varepsilon^*}{(ck)} \quad (2.45)$$

$$P^* = \frac{qz\varepsilon^*}{(sv^*)} \quad (2.46)$$

$$V^* = Nsv^* \quad (2.47)$$

2.1.2 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e la modellazione del comportamento PVT

2.1.2.1 La teoria di non equilibrio per i polimeri vetrosi (NETGP)

La solubilità di gas e vapori nei polimeri, sia vetrosi che gommosi, dipende dalle misure di condensabilità del penetrante, come il parametro di Lennard-Jones, la temperatura di ebollizione, o la temperatura critica; per polimeri gommosi la solubilità deriva, da un semplice equilibrio termodinamico, mentre questo non è corretto nel caso di polimeri vetrosi. Il coefficiente di solubilità S_0 , in condizioni di bassa pressione e in un ampio range di temperatura, può essere determinato attraverso la teoria di NELF (non equilibrium lattice fluid) o la sua estensione detta NETGP (non equilibrium theory for glassy polymers).

La descrizione di diversi stati di non equilibrio della fase vetrosa [5][6], ad una stabilita temperatura, pressione e composizione, è data considerando la massa del polimero per unità di volume, ρ_2 , come il solo parametro, che indica la dipendenza dalle condizioni di equilibrio del sistema.

La descrizione di non equilibrio della fase vetrosa, contenente un solvente nella matrice polimerica, può essere ottenuta attraverso le variabili come temperatura T , pressione P , frazione in massa del solvente ω_1 e la massa di polimero per unità di volume ρ_2 . La corrispondente energia libera di Gibbs del sistema è data:

$$G = G(T, p, \omega_1, \rho_2) \quad (2.48)$$

Per le analisi termodinamiche di non equilibrio, l'assunzione (2.48) richiede l'introduzione di un'equazione per il calcolo della velocità con cui si verifica il cambiamento della massa del polimero per unità di volume; viene quindi utilizzato il modello Voigt che utilizza un'equazione cinetica del tipo (2.49)

$$\frac{d\rho_2}{dt} = f(T, p, \omega_1, \rho_2) \quad (2.49)$$

Sulla base dell'equazione (2.49) ed applicando la seconda legge della termodinamica, si ricava l'espressione dell'energia libera di Helmholtz e si ricavano le proprietà termodinamiche, come variabili di una funzione di stato in un dominio di non equilibrio.

Un'estensione dell'energia libera di Helmholtz (a) all'interno del dominio di non equilibrio può essere ottenuta dalla sua espressione di equilibrio (a^{EQ}) come funzione della temperatura, della composizione e della massa di polimero per unità di volume, secondo la seguente espressione:

$$a = a(T, p, \omega_1, \rho_2) = a^{EQ}(T, \omega_1, \rho_2) \quad (2.50)$$

La corrispondente energia libera di Gibbs nelle condizioni di non equilibrio è data dalla equazione (2.51):

$$G = G(T, p, \omega_1, \rho_2) = a^{EQ}(T, \omega_1, \rho_2) + pv \quad (2.51)$$

v è il volume specifico del sistema in condizioni di non equilibrio.

$$v = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1 - \omega_1}{\rho_2} \right) \quad (2.52)$$

Inoltre il potenziale chimico della specie solvente μ_1 nella miscela polimerica in condizione di non equilibrio è calcolato secondo la seguente espressione:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial(mG)}{\partial m_1} \right)_{T, p, m_2, \rho_2} \quad (2.53)$$

dove m_1 e m_2 sono rispettivamente le masse del solvente e del polimero, m è la massa totale del sistema.

Il potenziale chimico di non equilibrio del solvente nella miscela è funzione della temperatura, della pressione e della densità del polimero (2.53).

L'espressione del potenziale chimico nella miscela polimero-solvente in condizioni di non equilibrio è data da μ_1^S , inoltre è possibile calcolare la solubilità del solvente nel sistema conoscendo ρ_2 .

Infatti consideriamo un polimero vetroso di densità ρ_2 in contatto con un solvente puro alla temperatura T , pressione p , la frazione in massa del solvente ω_1 viene calcolata risolvendo la seguente equazione:

$$\mu_1^S(T, p, \omega_1, \rho_2) = \mu_1^0(T, p) \quad (2.54)$$

dove μ_1^0 è il potenziale chimico della fase del penetrante puro, alla temperatura T , alla pressione p .

Per calcolare la solubilità di pseudo-equilibrio bisogna considerare che il polimero raggiunge una densità che non varia nel tempo detta ρ_2^∞ , che è una quantità di non equilibrio che dipende dalla temperatura, pressione del solvente puro e dalla storia del polimero.

$$\mu_1^S(T, p, \omega_1, \rho_2^\infty(p)) = \mu_1^0(T, p) \quad (2.55)$$

Seguendo il modello di NELF si ottengono diverse espressioni per il potenziale chimico del penetrante nelle condizioni di non equilibrio, corrispondenti a diversi modelli di equilibrio, che possono essere scelti per descrivere l'energia libera di equilibrio a^{EQ} . Applicando il modello di Sanchez-Lacombe EOS si ottiene la seguente espressione per il potenziale chimico dello pseudo-equilibrio del solvente:

$$\frac{\mu_1^S}{RT} = \ln\left(\frac{\omega_1 \rho_2}{\omega_2 \rho_1^*}\right) - \frac{M_1 P_1^*}{\rho_1^* R T_1^*} \left\{ \left[1 + \left(\frac{T_1^* P^*}{T^* P_1^*} - 1 \right) \frac{\omega_2 \rho^*}{\rho_2} \right] \ln\left(1 - \frac{\rho_2}{\omega_2 \rho^*} \right) + \frac{T_1^* P^*}{T^* P_1^*} + \frac{\rho_2}{\omega_2 \rho^*} \left[\frac{T_1^*}{T} \left(1 + \frac{P^*}{P_1^*} - \left(\omega_2 \frac{\rho^*}{\rho_2^*} \right)^2 \frac{\Delta P_{12}^*}{P_1^*} \right) \right] \right\} + 1 \quad (2.56)$$

dove, ρ_1^* corrisponde alla densità del componente 1 puro, P_1^* la pressione caratteristica del componente 1, T_1^* corrisponde alla temperatura caratteristica relazionata all'energia molare di legame ε_1^* per il monomero attraverso l'equazione

$$\varepsilon_1^* = RT_1^* \quad (2.57)$$

Inoltre essendo la solubilità data dalla (2.55)

$$S_0 = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{c_1}{p} \quad (2.58)$$

dove c_1 è la concentrazione di soluto nella miscela, si ricava che:

$$S_0 = \frac{T_{ST}}{T_{PST}} \exp \left\{ \frac{M_1 P_1^*}{\rho_1^* R T_1^*} \left[1 + \left(\frac{T_1^* P_1^*}{T^* P_1^*} - 1 \right) \frac{\rho_2^*}{\rho_2^{0*}} \right] \ln \left(1 - \frac{\rho_2^{0*}}{\rho_2^*} \right) + \left(\frac{T_1^* P_2^*}{T_2^* P_1^*} - 1 \right) + \frac{\rho_2^0 T_1^*}{\rho_2^* P_1^* T} (P_1^* + P_2^* - \Delta P_{12}^*) \right\} \quad (2.59)$$

2.1.3 Modelli matematici, per interazioni specifiche tra polimero e penetrante

I modelli esposti nei paragrafi precedenti non considerano le interazioni specifiche che si vengono ad instaurare tra polimero e penetrante; nei paragrafi successivi sono invece trattati modelli teorici, che tengono conto di interazioni specifiche (es. legami ad idrogeno) che si vengono a creare tra il polimero ed il penetrante a basso peso molecolare. Inoltre saranno illustrati i risultati di simulazioni per la predizione dell'evoluzione della fase amorfa nei polimeri vetrosi come conseguenza delle condizioni alta pressione e alta temperatura caratteristiche dei trattamenti di pastorizzazione e sterilizzazione.

2.1.3.1 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri gommosi e modellazione del comportamento PVT.

2.1.3.1.1 Teoria SAFT

La teoria di SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) considera le molecole come una miscela di sfere identiche unite da segmenti, capaci di instaurare legami covalenti e interazioni di associazione [7].

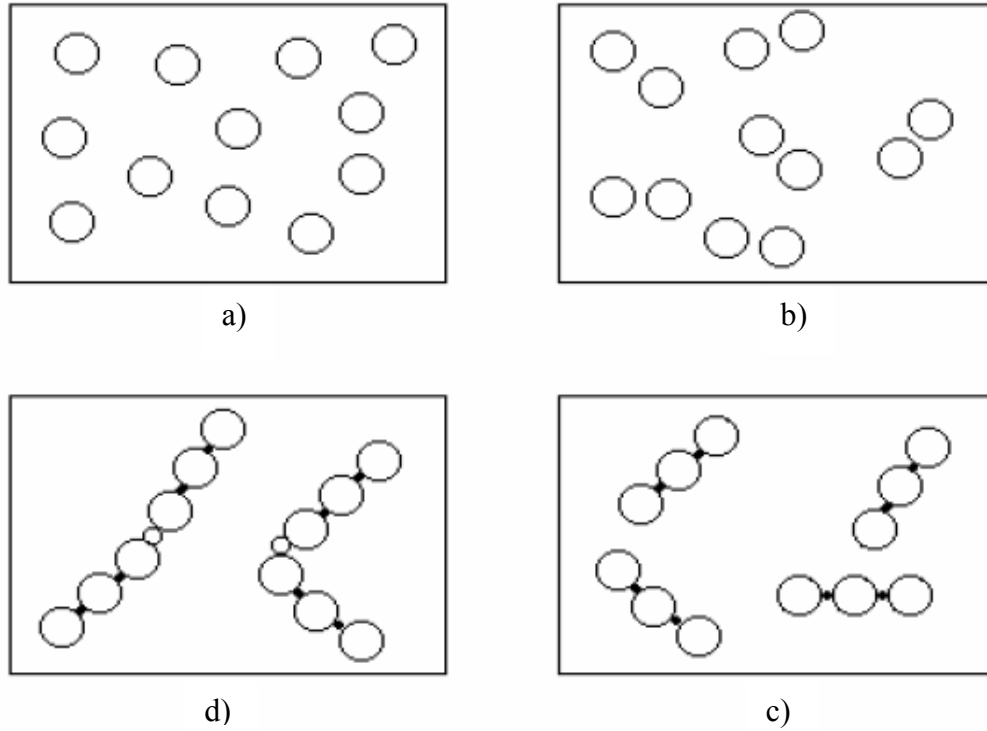


Fig. 2-1 Schema del modello di SAFT

In Fig. 2-1 a) il fluido è costituito dalle sole sfere rigide di ugual dimensione. In Fig. 2-1 b) l'energia di dispersione può essere descritta per un appropriato potenziale di interazione; in Fig. 2-1 c) si hanno legami covalenti tra le sfere mentre in Fig. 2-1 d) si ha la formazione di siti di associazione.

2.1.3.1.1 Modello PC-SAFT

Questo modello è stato sviluppato da Gross e Sadowski (2001) e si basa sulla teoria di perturbazione di un fluido. Tale teoria assume le molecole come sfere tenute insieme da forze attrattive. L'idea base è dividere l'interazione delle molecole in un contributo repulsivo ed un contributo attrattivo [7][8].

$$A^{res} = (A^{hc} + A^{assoc}) + A^{disp-c} \quad (2.60)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + Z^{hc} + Z^{assoc} + Z^{disp-c} \quad (2.61)$$

2.1.3.1.1.2 Modello PCP-SAFT

Questa teoria si basa su una espansione perturbativa, nella quale l'energia residua di Helmholtz è scritta come la somma di alcuni contributi:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{assoc} + A^{disp} + A^{QQ} + A^{DD} + A^{QD} \quad (2.62)$$

$$Z^{res} = 1 + Z^{hc} + A^{assoc} + A^{disp} + A^{QQ} + A^{DD} + A^{QD} \quad (2.63)$$

La PCP-SAFT tiene conto non solo delle interazioni di catena, di associazione e dispersione, ma anche di interazione di tipo dipolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo, dipolo-quadrupolo tra le molecole [9].

2.1.3.1.2 Modello NHBR di Panayiotou

Questo modello tiene conto della distribuzione non casuale del volume libero in miscela e delle interazioni specifiche, dovute a legami idrogeno tra gruppi specifici sulla catena polimerica e le molecole a basso peso molecolare [10][11].

2.1.3.2 Modelli per il calcolo dell'assorbimento termodinamico del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e la modellazione del comportamento PVT.

Per i polimeri vetrosi, al fine di calcolare l'assorbimento termodinamico ed il comportamento PVT, si adotta una estensione del modello di Panayiotou accoppiato al modello NELF.

Questo modello consiste nell'estendere la teoria di miscela all'equilibrio allo stato di non equilibrio dei materiali.

2.1.3.2.1 Sviluppo di modelli per la predizione dei cambiamenti strutturali dei polimeri vetrosi

Gli effetti dei trattamenti (plasma e HPP) sulle proprietà dei materiali per il packaging può essere modellata considerando la dipendenza dei parametri strutturali del materiale rispetto alla storia di temperatura/pressione/stato di stress.

Questa dipendenza può essere valutata sperimentalmente e descritta usando la relazione fenomenologia, che può essere predetta teoricamente, come nel caso dell'evoluzione volume libero/densità nei polimeri vetrosi con il modello di Kahr.

Il modello di Kahr descrive le cinetiche di invecchiamento in polimeri vetrosi e gli effetti causati dalla storia di pressione e temperatura subita dal materiale.

Con l'ausilio dei tool numerici è stato possibile predire la densità del polimero secco a seguito dell'invecchiamento dovuto al trattamento ad alta pressione o alle alte temperature [12]. La densità, così valutata è stata utilizzata come input.

Inoltre il volume specifico è stato usato per calcolare il volume libero per la predizione della diffusività del solvente a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi.

L'equazione base utilizzata è la seguente:

$$\delta(z) = \int_0^z \left\{ -\Delta\alpha \cdot \exp\left[-\left(\frac{z-z'}{\tau_R}\right)^\beta\right] \cdot \frac{dT}{dz'} + \Delta k \cdot \exp\left[-\left(\frac{z-z'}{\tau_R}\right)^\beta\right] \cdot \frac{dP}{dz'} \right\} \cdot dz' \quad (2.64)$$

$\delta(z)$ è la differenza normalizzata tra il volume finale ed il suo valore all'equilibrio.

L'equazione relaziona il rilassamento di volume $\delta(z)$ alla storia termica e di pressione per mezzo della funzione di memoria viscoelastica, che viene ottenuta dal fitting dei dati PVT.

2.1.3.3 Sviluppo di modelli per il calcolo della diffusività del penetrante a basso peso molecolare nei polimeri vetrosi e gommosi.

La teoria del volume libero di Duda e Vrentas viene adottata per ottenere i valori di diffusività dei composti a basso peso molecolare, dei polimeri gommosi e dei polimeri vetrosi; tale teoria si basa sulla relazione tra volume libero e la diffusività intesa come una ripartizione del volume libero all'interno del polimero.

2.1.3.3.1 *Assorbimento in polimeri*

Il comportamento di polimeri amorfi, per quanto riguarda l'assorbimento di sostanze a basso peso molecolare, varia molto a seconda che ci si trovi al di sopra o al di sotto della temperatura di transizione vetrosa del sistema polimero-penetrante. In particolare, per polimeri vetrosi, il comportamento devia dalla linearità anche per attività del penetrante relativamente basse, mentre per polimeri gommosi, si ha in tali range il tipico andamento alla Henry.

Per i polimeri gommosi si osserva una non significativa dipendenza dell'isoterma di assorbimento dalla temperatura, laddove, per i polimeri vetrosi si ha una forte dipendenza della forma dell'isoterma con T . A tal proposito si è osservato come, al crescere della temperatura, la forma tende ad essere più lineare.

La cosa più interessante è che le isoterme dei polimeri vetrosi possono esibire una variazione significativa all'aumentare dell'attività di penetrante, mostrando una transizione dalla forma tipica dei polimeri vetrosi, a basse attività, a quella tipica dei gommosi, ad alte attività. Il valore di soglia di attività del penetrante a cui avviene la transizione decresce con T . Questa transizione è riconducibile alla plasticizzazione del polimero vetroso da parte del penetrante.

Per i polimeri gommosi non si riscontra una significativa dipendenza dal peso molecolare, quando il volume molare è almeno 50 volte quello del penetrante (come dimostrato dall'equazione di Flory-Huggins utilizzabile ad attività non troppo basse); mentre, per i polimeri vetrosi, l'assorbimento ad una data pressione aumenta con il peso molecolare e la forma dell'isoterma diviene più lineare al diminuire di esso. Inoltre, per polimeri vetrosi, si è riscontrato un eccesso di volume negativo rispetto alla additività dell'ordine del 2-5%, mentre, per i polimeri gommosi, l'eccesso di volume è di un ordine di grandezza inferiore.

2.1.3.3.2 Il modello di Duda-Vrentas

Viene qui mostrato un modello per comprendere il meccanismo di plasticizzazione proposto, che, analizzando l'effetto del penetrante sul meccanismo di assorbimento e sulle variazioni volumetriche, fornisce un'equazione predittiva per polimeri vetrosi al fine di ottenere le isoterme di assorbimento di sostanze a basso peso molecolare [13].

Alla base di tale modello vi sono 4 assunzioni fondamentali:

1. Il polimero puro è caratterizzato da 4 variabili termodinamiche: α_2 , coefficiente di espansione termica del polimero gommoso (pertanto presente all'equilibrio termodinamico), α_{2g} , coefficiente di espansione termica del polimero vetroso, \hat{C}_p , calore specifico a pressione costante del polimero gommoso, \hat{C}_{pg} , il corrispondente del precedente per il polimero vetroso. Tali valori si suppongono costanti nei range di temperatura in esame ed indipendenti dal peso molecolare. In pratica si suppone che i cambiamenti strutturali nel polimero vetroso non inducono significativi cambiamenti per i due parametri corrispondenti. Questo comporta che le variazioni per il coefficiente di espansione termica e per il calore specifico in corrispondenza della T_g sono idealizzate come discontinuità tra i valori del vetroso e quelli del gommoso. Infine, per i coefficienti di espansione, al di sopra e al di sotto della T_g negli intervalli di temperatura di interesse, si assume l'approssimazione classica dello sviluppo in serie al primo ordine:

$$\exp[\alpha_2(T - T_g)] = 1 + \alpha_2(T - T_g) \quad (2.65)$$

2. Ad una data concentrazione di penetrante nel polimero corrisponde una temperatura di transizione vetrosa T_{gm} al di sotto della quale il polimero è congelato, per i tempi caratteristici di osservazione, in una struttura di non equilibrio a più alto volume molare in maniera concettualmente analoga a

quanto avviene per i polimeri puri al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa T_{g2} . L'effetto di plasticizzazione è dato dall'andamento decrescente della T_{gm} con la concentrazione di penetrante assorbita, ed è su questo andamento quantitativo che il modello presenta una certa flessibilità.

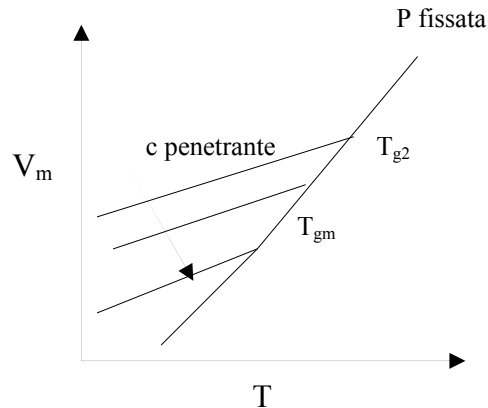


Fig. 2-2 Effetto di plasticizzazione andamento decrescente della T_g con la concentrazione di penetrante

In Fig. 2-2 si riporta il volume specifico del polimero V_m in funzione della temperatura T ; si osserva che all'aumentare della concentrazione del penetrante diminuisce la T_g del polimero, (in grafico T_{g2} è l'intersezione a concentrazione pari a zero). L'andamento rettilineo, con rette parallele, delle regioni vetrose e gommosi corrisponde all'ipotesi di coefficienti di espansione termica costanti con la temperatura. Analogamente si può procedere per l'entalpia specifica in funzione della temperatura.

3. Il volume specifico della miscela polimero gommoso-penetrante è funzione additiva, espressa attraverso le frazioni massiche ω_2 e ω_1 del polimero puro gommoso (pedice 2) e del penetrante puro (pedice 1) nelle stesse condizioni di pressione e temperatura. Ipotesi ragionevole in polimeri gommosi in quanto l'assorbimento non avviene in maniera significativa nei microvuoti derivanti dal volume libero del sistema come avviene nei polimeri vetrosi.

$$\hat{V} = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_2^0 \quad (2.66)$$

4. Per la miscela vetrosa, l'unica osservabile sperimentalmente al di sotto di T_{gm} , si può scrivere la (2.67)

$$\hat{V} = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_{2,g}^0 \quad (2.67)$$

$\hat{V}_{2,g}^0$ è il volume del polimero vetroso che contribuisce alla formazione della struttura vetrosa al di sotto di T_{gm} . Apparentemente la (2.67) esprime l'additività dei volumi, ma come verrà esplicitato successivamente \hat{V} è di fatto funzione della concentrazione di penetrante, come si vede dalla Fig. 2-2, in quanto, per una data T e P , il volume specifico del sistema al di sotto della T_{gm} (essa stessa funzione della concentrazione di penetrante) risulta variare con la concentrazione di penetrante perché ci si muove su curve diverse. La variazione di $\hat{V}_{2,g}^0$ è così ricavata per differenza dalla (2.67).

L'energia di Gibbs specifica della miscela polimero-penetrante allo stato gommoso (pertanto di equilibrio termodinamico) è data dalla (2.68)

$$\hat{G} = \omega_1 \hat{G}_1^0 + \omega_2 \hat{G}_2^0 + \Delta \hat{G}_m \quad (2.68)$$

Mentre per la miscela polimero-penetrante vetrosa si ha:

$$\hat{G} = \omega_1 \hat{G}_1^0 + \omega_2 \hat{G}_{2,g}^0 + \Delta \hat{G}_m \quad (2.69)$$

dove \hat{G}_1^0 e \hat{G}_2^0 sono le energie libere specifiche del penetrante puro e del polimero puro gommoso e $\hat{G}_{2,g}^0$ è l'energia libera specifica del polimero che contribuisce alla formazione del sistema vetroso. Valgono per $\hat{G}_{2,g}^0$ le stesse considerazioni fatte per $\hat{V}_{2,g}^0$. In altri termini $\hat{G}_{2,g}^0$ e $\hat{V}_{2,g}^0$ sono funzioni oltre che della temperatura e della pressione (come avviene per gli analoghi \hat{V}_2^0 e \hat{G}_2^0) anche dello stato configurazionale

del sistema, e pertanto, sono funzione della storia del sistema ed in particolare dalla velocità del raffreddamento al di sotto di T_{gm} .

Nel nostro caso assumiamo che le miscele vetrose siano ottenute miscelando dapprima il polimero con una data composizione di penetrante al di sopra di T_{gm} e congelando poi questa composizione raffreddando con una legge temporale univoca. In tal modo lo stato del sistema vetroso non è funzione della velocità di raffreddamento ma solo di T , di P e della composizione del penetrante perché da esso dipende la temperatura di transizione vetrosa del sistema. Il $\Delta\hat{G}_m$ è l'energia libera di miscelazione specifica (per unità di massa della miscela nel nostro caso) alla T e alla P del sistema.

Tale energia libera di miscelazione specifica può ad esempio essere esplicitata con l'equazione di Flory-Huggins:

$$\Delta\hat{G}_m = RT \left(\frac{\omega_1}{M_1} \ln \phi_1 + \frac{\omega_2}{M_2} \ln \phi_2 + \frac{\chi \omega_1 \phi_2}{M_1} \right) \quad (2.70)$$

dove ϕ_i è la frazione volumetrica della specie i -sima, M_i il peso molecolare e χ il parametro di interazione di Flory-Huggins funzione di T , ma non della concentrazione [2]. Si suppone un'unica struttura di lattice indipendente dalla concentrazione e il lattice ad ogni temperatura è dato dalla struttura del polimero gommoso e quindi di equilibrio come si evince dalle (2.71), (2.72) e (2.73).

$$\phi_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + q \omega_2} \quad (2.71)$$

$$\phi_2 = \frac{q \omega_2}{\omega_1 + q \omega_2} \quad (2.72)$$

$$q = \frac{\hat{V}_2^0}{\hat{V}_1^0} \quad (2.73)$$

Le (2.71) e (2.72) sono ricavate applicando la definizione di frazione volumetrica e dividendo numeratore e denominatore per la massa totale e per il volume molare del componente 1 (penetrante).

Il volume specifico del polimero vetroso sarà dato dalla (2.74)

$$\hat{V}_{2g}^0(\omega_1, T) = \hat{V}_2^0(T_{gm}) [1 + \alpha_{2g}(T - T_{gm})] \quad (2.74)$$

Con ragionamenti analoghi si ha per \hat{G}_{2g}^0 la (2.75), dove la p si intende fissata:

$$\hat{G}_{2g}^0(\omega_1, T) = \hat{H}_2^0(T_{gm}) + \hat{C}_{pg}(T - T_{gm}) - T\hat{S}_2^0(T_{gm}) - T\hat{C}_{pg} \ln(T / T_{gm}) \quad (2.75)$$

\hat{V}_2^0 e \hat{H}_2^0 sono i valori specifici del polimero gommoso puro.

Per il polimero gommoso possiamo scrivere la (2.76) e la (2.77) valide in tutto il range di temperatura al di sopra ed al di sotto di T_{gm} (la p si intende fissata nella (2.77)).

$$\hat{V}_2^0(T) = \hat{V}_2^0(T_{gm}) [1 + \alpha_2(T - T_{gm})] \quad (2.76)$$

$$\hat{G}_2^0(T) = \hat{H}_2^0(T_{gm}) + \hat{C}_p(T - T_{gm}) - T\hat{S}_2^0(T_{gm}) - T\hat{C}_p \ln(T / T_{gm}) \quad (2.77)$$

Si tratta a questo punto di esprimere la dipendenza della T_{gm} da ω_1 in cui si annida la dipendenza dalla concentrazione di penetrante C del sistema. A basse attività di penetrante si può utilizzare la (2.78), dove A è funzione della natura del penetrante. A valori più alti di concentrazione si può usare la relazione di Chow espressa dalla (2.79) dove M_p è il peso dell'unità ripetente del polimero in grammi, z il numero di coordinazione del lattice e $\Delta\hat{C}_p$ è la variazione di calore specifico del polimero puro alla T_g .

$$T_{gm} = T_{g2} - A\omega_1 \quad (2.78)$$

$$\ln\left(\frac{T_{gm}}{T_{g2}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln\theta] \quad (2.79)$$

$$\beta = \frac{zR}{M_p \Delta C_p} \quad (2.80)$$

$$\Theta = \frac{M_p \omega_1}{z M_1 (1 - \omega_1)} \quad (2.81)$$

Il modello in esame è in grado di giustificare il tipico discostamento dall'additività dei sistemi polimero vetroso penetrante. Il comportamento additivo può essere definito dalla (2.82):

$$\hat{V}(\text{additivo}) = \omega_1 \hat{V}_1^0 + \omega_2 \hat{V}_{2g}^0 (\omega_1 = 0) \quad (2.82)$$

Da cui l'eccesso di volume specifico per una data concentrazione di penetrante è data dalla (2.83):

$$\Delta \hat{V} = \hat{V}(\text{effettivo}) - \hat{V}(\text{additivo}) \quad (2.83)$$

Usando le (2.68), (2.74), (2.76), (2.78) e (2.82) si ottiene la (2.84):

$$\Delta \hat{V} = -A \omega_1 \omega_2 \hat{V}_2^0 (T_{g2}) (\alpha_2 - \alpha_{2g}) \quad (2.84)$$

da cui si evince la deviazione negativa dall'additività.

2.1.3.3.3 Isoterme di assorbimento

La condizione di equilibrio, che comporta la minimizzazione dell'energia libera del sistema polimero-ambiente esterno, si traduce, nel nostro caso nell'uguaglianza del potenziale chimico del penetrante in soluzione con il polimero, con il potenziale chimico che lo stesso assume all'esterno. Possiamo così scrivere la (2.85):

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^g \quad (2.85)$$

dove \hat{G}_1^g è l'energia parziale molare del penetrante nella fase gassosa ed è data ad esempio supponendo la fase gassosa ideale dalla classica equazione:

$$\hat{G}_1^g = \hat{G}_1^{g0} + \frac{RT}{M_1} \ln \left(\frac{p_1}{p_{10}} \right) \quad (2.86)$$

dove $\hat{G}_1^{g^0}$ è relativo allo stato di riferimento T , p_{10} (stiamo considerando che il sistema si trovi all'equilibrio alla stessa T ed alla stessa pressione p_I).

Si tratta di specificare il primo membro della (2.85), ricordando la definizione dell'energia libera specifica:

$$\hat{G}_1 = \left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial \omega_1} \right)_{p,T} \quad (2.87)$$

Per il sistema gommoso, presente al di sopra di T_{gm} si ha, sostituendo le (2.68), (2.70) e (2.77) nella (2.87), il classico risultato di Flory-Huggins per sistemi gommoso-penetrante:

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^0(T, p_1) + \frac{RT}{M_1} (\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \quad (2.88)$$

in cui stiamo supponendo il sistema a pressione e temperatura costanti e pari a p_I e T .

Si consideri che nel derivare la (2.87), T_{gm} deve essere considerata costante (ma ovviamente il valore della stessa è una funzione parametrica di ω_1). Se fissiamo di volta in volta valori di ω_1 minori fino a che la T rimane maggiore di T_{gm} , ci si muove lungo i valori di equilibrio per cui ω_1 è funzione solo di T e p_I : in altri termini, nella (2.75) la scelta di T_{gm} è puramente un riferimento.

Nel caso di $T < T_{gm}$ derivando la (2.87) e introducendo in essa le (2.69), (2.70), e (2.75) si ottiene:

$$\hat{G}_1 = \hat{G}_1^0(T, p_1) + \frac{RT}{M_1} (\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2) + \omega_2^2 (\hat{C}_{pg} - \hat{C}_p) \frac{dT_{gm}}{d\omega_1} \left(\frac{T}{T_{gm}} - 1 \right) \quad (2.89)$$

Ma da classiche relazioni termodinamiche si ha:

$$\hat{G}_1^0(T, p_1) = \hat{G}_1^0(T, p_1^0) + \hat{V}_1^0 (p_1 - p_1^0) \quad (2.90)$$

dove $p_1^0(T)$ è la tensione di vapore del liquido puro alla temperatura T e per il puro si assume che per $p_I > p_1^0$, essendo in presenza di liquido, valga l'incomprimibilità.

Si ha inoltre:

$$\hat{G}_1^0(T, p_1^0) = \hat{G}_1^0 + \frac{RT}{M_1} \ln\left(\frac{p_1^0}{p_{10}}\right) \quad (2.91)$$

Ora sostituendo nella (2.89) l'equazione (2.91) e la (2.90), in cui si trascura il secondo termine, ed uguagliando poi la (2.89) alla (2.86), si ha l'equazione relativa alla isoterma di assorbimento per sistemi vetrosi ($T < T_{gm}$):

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2) \cdot e^F \quad (2.92)$$

$$F = \frac{M_1 \omega_2^2 (\hat{C}_{pg} - \hat{C}_p) \frac{dT_{gm}}{d\omega_1} \left(\frac{T}{T_{gm}} - 1 \right)}{RT} \quad (2.93)$$

dove $F = 0$ a $T = T_{gm}$ e $F < 0$ per $T < T_{gm}$.

Se il polimero è gommoso si sostituiranno la (2.90) e la (2.91), trascurando il secondo termine della (2.90), nella (2.88) e si uguaglierà alla (2.86) ottenendo la classica relazione di Flory:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2) \quad (2.94)$$

L'espressione di F nel caso si sostituisca la (2.78) nella (2.93) è ovviamente la seguente:

$$F = \frac{AM_1 \omega_2^2 (\hat{C}_p - \hat{C}_{pg}) \left(\frac{T}{T_{gm}} - 1 \right)}{RT} \quad (2.95)$$

Si noti come ovviamente la (2.92) e la (2.94) si raccordino perfettamente quando $F = 0$ cioè per $T = T_{gm}$.

In alcuni casi si deve considerare che la fase gassosa non è ideale e che il secondo termine della (2.90) non può essere trascurato; si ottiene quindi:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\xi^0}{\xi} e^{-y} \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2) \cdot e^F \quad (2.96)$$

dove $\xi = \frac{f_1}{p_1}$ (f_1 fugacità del gas a T e p_1) e $\xi^0 = \frac{f_1^0}{p_1^0}$ (f_1^0 fugacità del gas a T e p_1^0).

Ed infine:

$$y = \frac{\hat{M}_1 \hat{V}_1^0 (p_1^0 - p_1)}{RT} \quad (2.97)$$

Analogamente si procede con la (2.94) per i polimeri gommosi.

Tutti i risultati proposti valgono per polimeri di peso molecolare infinito. L'effetto più rilevante del peso molecolare è su T_{g2} . Una possibile stima della dipendenza di esso dal peso molecolare M_2 è data dalla (2.98):

$$T_{g2}(M_2) = T_{g2}(\infty) - B/M_2 \quad (2.98)$$

dove B è una costante funzione del tipo di polimero.

Il coefficiente di solubilità è definibile come:

$$s = \left(\frac{C}{p_1} \right) \quad (2.99)$$

dove C è la concentrazione di gas assorbito all'equilibrio espressa ad esempio in volume (STP) su volume di polimero.

Sostituendo la (2.99) nella (2.92) si ottiene:

$$\ln s = -\ln p_1^0 - \ln \left(\frac{M_1 \hat{V}_1^0}{22400} \right) - (1 + \chi) - \frac{AM_1(\hat{C}_p - \hat{C}_{pg})}{R} \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.100)$$

Il calore molare di soluzione è dato da:

$$\Delta \hat{H} = RT^2 \frac{d \ln s}{dT} \quad (2.101)$$

Sostituendo la (2.100) nella (2.101) si ottiene:

$$\Delta \hat{H} = -\frac{RT^2}{p_1^0} \frac{\partial p_1^0}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \chi}{\partial T} - AM_1(\hat{C}_p - \hat{C}_{pg}) \quad (2.102)$$

Il primo ed il terzo termine sono negativi ed il secondo è positivo. Per un polimero gommoso si procede analogamente sostituendo la (2.94) nella (2.99) e si ottiene:

$$\Delta\hat{H} = -\frac{RT^2}{p_1^0} \frac{\partial p_1^0}{\partial T} - RT^2 \frac{\partial \chi}{\partial T} \quad (2.103)$$

In Fig. 2-3 sono riportate le curve di assorbimento previste dalla teoria di Vrentas per sistemi polimero-penetrante. La numerazione delle curve va da T più basse a T più alte e la curva tratteggiata si riferisce all'isoterma gommosa. Si noti come l'effetto di plasticizzazione si presenta a concentrazioni più basse all'aumentare della temperatura.

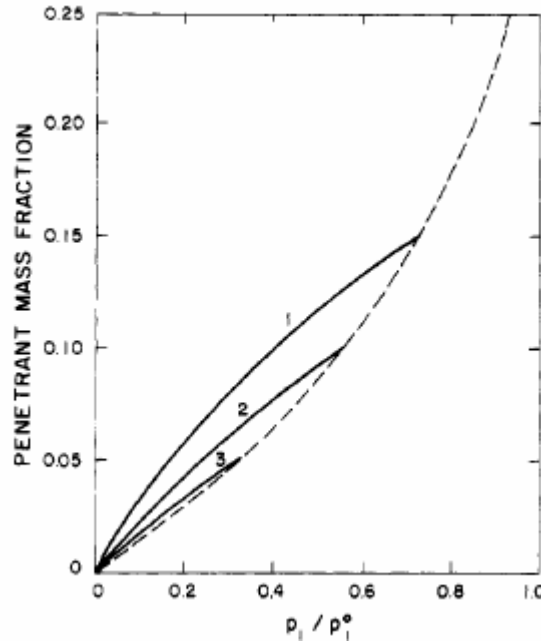


Fig. 2-3 Curve di assorbimento previste dalla teoria di Vrentas per sistemi polimero-penetrante

2.1.3.3.4 Calcolo diffusività polimeri gommosi

Per valutare la diffusività nei polimeri gommosi bisogna conoscere:

- ϕ_1
- $\partial\mu_1/\partial\omega_1$

parametri calcolati dai dati di solubilità ricavati dalla SL-EOS (eq. (2.1)), inoltre

- il volume specifico “free hole” \hat{V}_{FH}

ricavato dalla teoria SS-EOS (eq. (2.33)) per le miscele (da cui si ricava anche la temperatura di transizione vetrosa del sistema).

La diffusività del composto a basso peso molecolare nella miscela con il polimero si ricava secondo l'equazione di Duda e Ventras:

$$D = D_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}}\right) \cdot \frac{\omega_1 \omega_2}{kT} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} \quad (2.104)$$

Inoltre la diffusività così calcolata può essere corretta considerando la presenza della fase cristallina all'interno del polimero, ed assumendo che la diffusività sia trascurabile in fase cristallina. Pertanto si ha:

$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta} \quad (2.105)$$

dove D è la diffusività del composto a basso peso molecolare nel polimero gommoso semicristallino, D_a è la diffusività del polimero completamente amorfo, τ è il fattore di tortuosità e β è il fattore di riduzione della mobilità.

2.1.3.3.5 Calcolo diffusività polimeri vetrosi

Per valutare la diffusività nei polimeri gommosi bisogna conoscere

- ϕ_1
- $\partial \mu_1 / \partial \omega_1$

parametri calcolati dai dati di solubilità ricavati dalla teoria di non equilibrio di NELF;

- il volume specifico “free hole” \hat{V}_{FH}

ricavato come somma di quello intrinseco, ottenuto dalla teoria SS-EOS (eq.9) per le miscele con polimeri gommosi (da cui si ricava anche la temperatura di transizione vetrosa del sistema), più l'eccesso di volume libero calcolato come

differenza tra il volume specifico di fuori equilibrio della miscela e quello del sistema polimero-penetrante gommoso dato dalla SS-EOS.

La diffusività del composto a basso peso molecolare nella miscela con il polimero, si ricava secondo l'equazione di Duda e Ventras:

$$D = D_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}}\right) \cdot \frac{\omega_1 \omega_2}{kT} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1}\right)_{T,P} \quad (2.106)$$

Inoltre la diffusività così calcolata può essere corretta considerando la presenza della fase cristallina all'interno del polimero, ed assumendo che la diffusività sia trascurabile in fase cristallina. Pertanto si ha:

$$D = \frac{D_a}{\tau \cdot \beta} \quad (2.107)$$

dove D è la diffusività del composto a basso peso molecolare nel polimero gommoso semicristallino, D_a è la diffusività del polimero completamente amorfo, τ è il fattore di tortuosità e β è il fattore di riduzione della mobilità.

Bibliografia

- [1] Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2352.
- [2] Sanchez, I.C., Lacombe, R.H. *Macromolecules* 1978, 11, 1145.
- [3] Simha, R., Somcynsky, T. *Macromolecules* 1969, 2, 342.
- [4] Ming Wang, Shigeki Takishima, Yoshiyuki Sato, Hirokatsu Masuoka, *Modification of Simha–Somcynsky equation of state for small and large molecules, Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 10–18.
- [5] Doghieri, F, Sarti GC. *Macromolecules* 1996, 29, 7885.
- [6] Jain, R. K., Simha, R. *Macromolecules* 1980, 13, 1501.
- [7] Gross, J., Sadowski, G. (2001). *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244.
- [8] Gross, J., Sadowski, G. (2002). *Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1084.
- [9] Kai Leonhard, Nguyen Van Nhu, Klaus Lucas, *Making equation of state models predictive Part 2: An improved PCP-SAFT equation of state, Fluid Phase Equilibria*, 258 (2007) 41–50.
- [10] Panayiotou, C., Tsvintzelis, I., Economou, I.G., *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46, 2628.
- [11] Panayiotou, C. Pantula, M., von Schnitzler J., Eggers R., Panayiotou, C., *J. Supercritical Fluids*, 2007, 39 4263.
- [12] Grassia, L., D'Amore, A., *Physical Review E* 74, 021504 (2006).
- [13] Duda, J. L.; Zielinski, J. M. *Free-volume theory. In Diffusion in Polymers*; Neogi, P., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1996.

Capitolo III

Tecniche di misura sperimentale

3.1 Misure di permeabilità

Le prove di permeabilità all'ossigeno ed all'anidride carbonica sono state condotte a diverse temperature e a diverse pressioni.

L'apparecchiatura utilizzata è un circuito costituito da due zone

1. una zona ad alta pressione, posta a monte del film polimerico;
2. una zona a bassa pressione, posta a valle del film polimerico.

Tra di esse si trova la cella contenente il campione da analizzare. La zona ad alta pressione è dotata di un polmone, in cui si accumula il gas di prova e un trasduttore di pressione con fondoscala pari a 1000 torr; nella zona di valle, invece, è posto un trasduttore più sensibile, con un fondoscala pari a 0.001 torr.

La cella è divisa in due parti tra le quali va posizionato il film polimerico su cui si vuole effettuare la misura. Ciascun componente della cella è internamente dotato di due guarnizioni che consentono la tenuta della cella. Il flusso di gas raggiunge il campione attraverso un setto metallico microforato (Fig. 3-2). Inoltre, il sistema è dotato di un trasduttore differenziale di pressioni, di alcune termocoppie che controllano la temperatura dell'intero circuito, di un opportuno sistema di termostatazione e di un collegamento ad una pompa per realizzare il vuoto nel circuito per consentire il desorbimento del campione.

Il software, sviluppato in ambiente Labview, è in grado di fornire la variazione nel tempo della pressione a valle della cella, da cui si può dedurre l'ammontare di gas permeato attraverso la membrana polimerica.

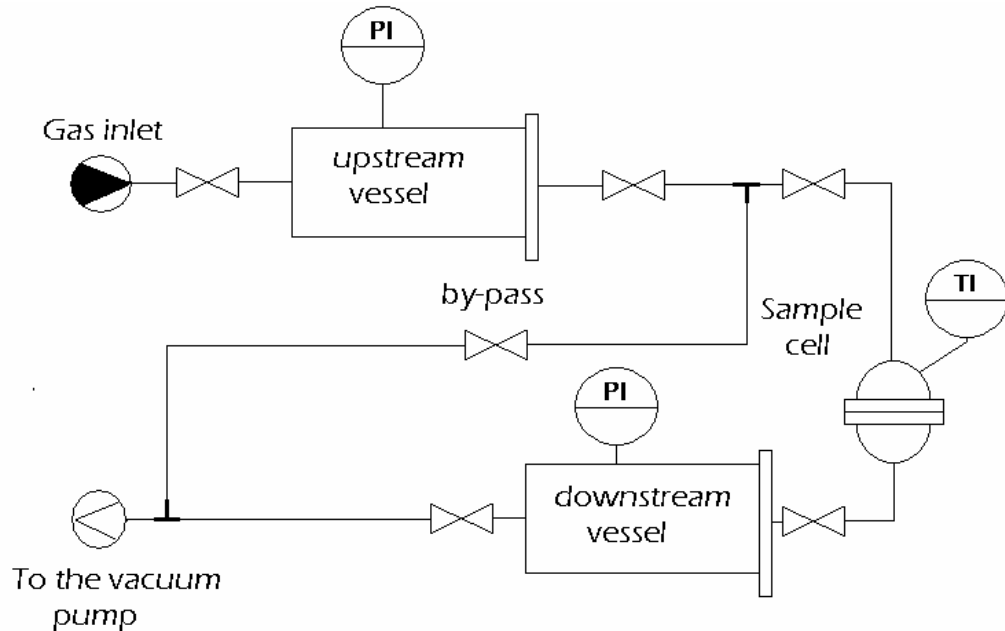


Fig. 3-1 Schema dell'apparecchiatura utilizzata per effettuare prove di permeabilità.



Fig. 3-2 Particolare della cella del permeabilmetro.

Prima di ogni prova di permeabilità, sono state condotte prove a diverse pressioni e alla stessa temperatura, allo scopo di verificare l'esistenza di un'eventuale interazione tra materiali testati e gas permeante. Tali prove hanno mostrato l'indipendenza dei coefficienti di diffusione mutua D e di assorbimento S dalla concentrazione di penetrante.

Le prove di permeabilità al vapor d'acqua si eseguono con uno strumento della Extrasolution il Multiperm (Fig. 3-3 e Fig. 3-4), che misura il flusso di ossigeno o vapor d'acqua nel tempo a diverse temperature ed a diversi valori di umidità.

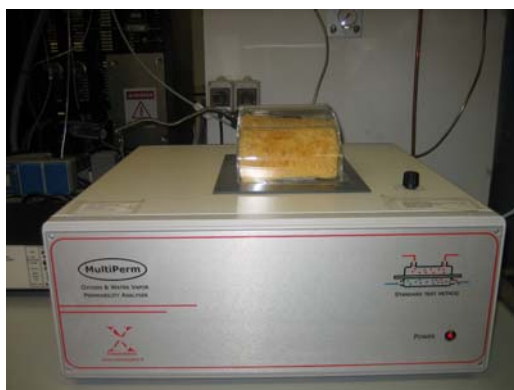


Fig. 3-3 Permeabilimetro al vapor d'acqua



Fig. 3-4 Cella di alloggiamento film polimerico

Il campione (film) da testare deve essere ben asciutto, non presentare fori, increspature o irregolarità che potrebbero compromettere la tenuta al bordo. La dimensione minima del campione deve essere tale da rendere disponibile per la misura una superficie circolare superiore a 50 cm^2 che equivale ad un campione di almeno 8 cm di diametro.

Sia per la misura di barriera all'ossigeno che al vapor d'acqua, il Multiperm effettua un pre-condizionamento dei sensori ed inizia la misura effettuando un primo ciclo di pulizia dell'impianto.

Il film sottile da analizzare costituisce un setto separatore tra due semicelle. Nelle prime fasi, denominate di condizionamento (Fig. 3-5), viene fatto circolare un flusso d'azoto anidro elettronicamente controllato, sia nella semicella superiore che in quella inferiore su cui avverrà la misura di permeabilità vera e propria, al fine di rimuovere i residui di aria (ossigeno ed anidride carbonica) rimasti durante il caricamento all'interno del campione.

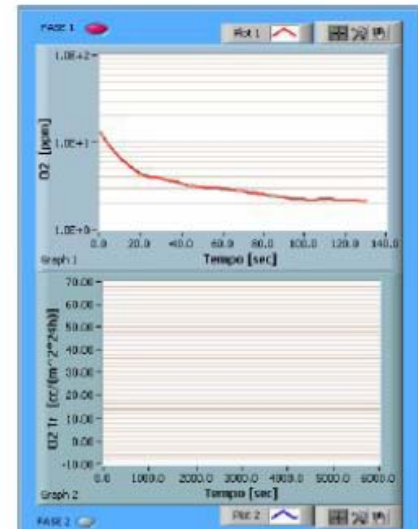
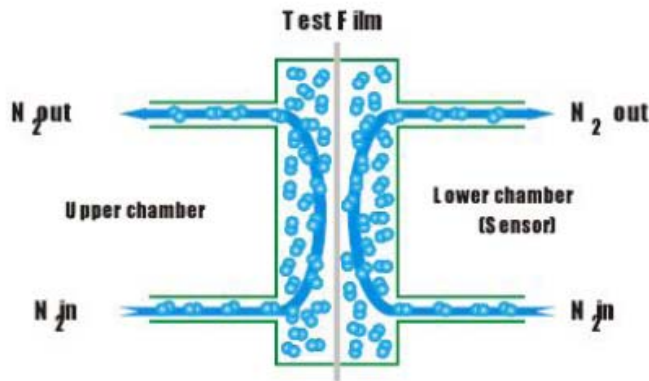


Fig. 3-5 Fase di condizionamento del provino

Quando il livello di concentrazione di ossigeno o vapor d'acqua si attesta ad un valore costante nel tempo (Fig. 3-6) il flusso di azoto nella semicella inferiore, detto gas carrier, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue che il valore di concentrazione dell'ossigeno ritorna ad aumentare; occorre perciò attendere nuovamente delle condizioni di stazionarietà.

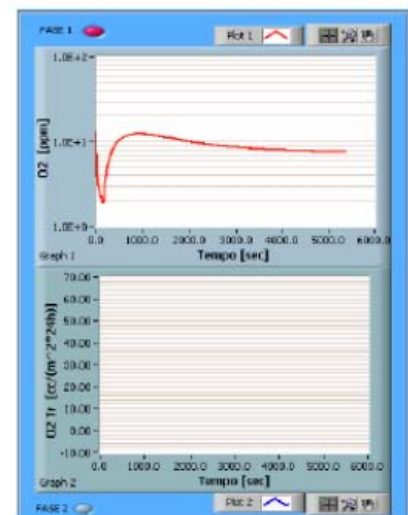
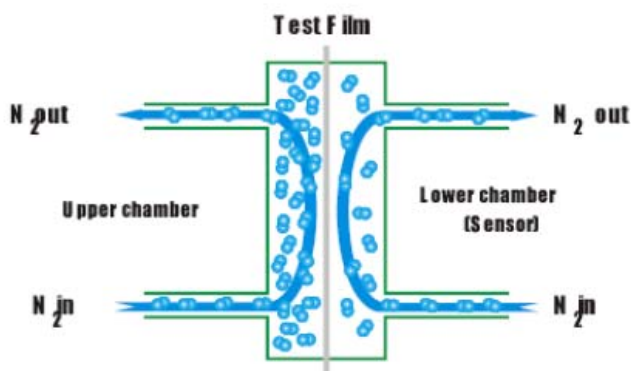


Fig. 3-6 Raggiungimento delle condizioni stazionarie

Rilevato il valore stazionario e registratolo come valore zero di partenza per la misurazione, per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire ossigeno o vapor d'acqua, che permeando attraverso il setto separatore (il

campione) verrà raccolto dal carrier nella semicella inferiore e rilevato dal sensore (Fig. 3-7).

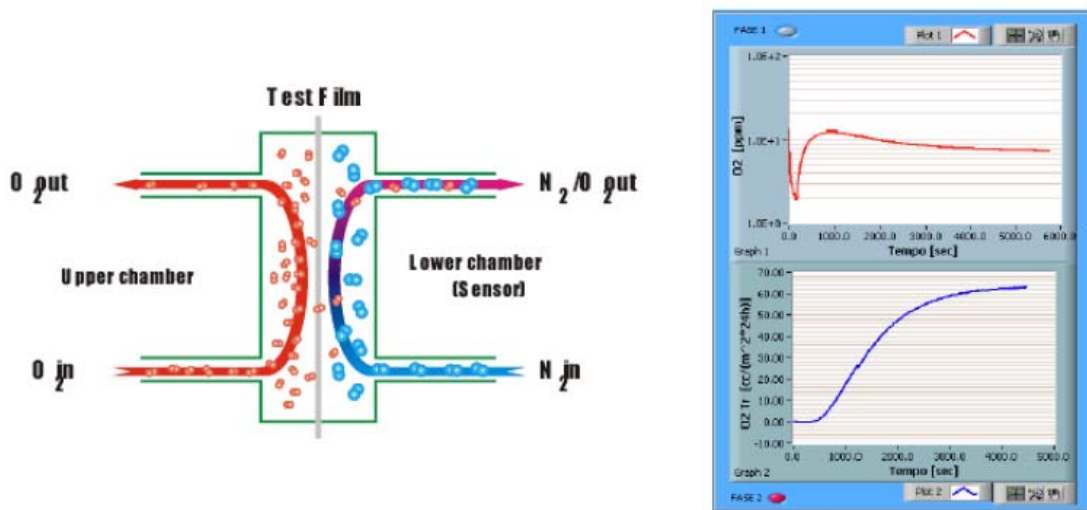


Fig. 3-7 Schematizzazione dello svolgimento della prova di permeabilità

Tutte le operazioni sopra descritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante, impostata manualmente con una stabilità a lungo termine di circa 0,1 °C. Contemporaneamente viene eseguito un monitoraggio dell'umidità relativa presente nella camera di prova, dei flussi e di tutte quelle variabili che possono alterare il processo di permeazione nel materiale in esame, come ad esempio la pressione atmosferica.

3.2 Misure di solubilità al vapor d'acqua

La misura di assorbimento al vapor d'acqua, dei film polimerici scelti trattati e non trattati, è stata effettuata con lo strumento Q 5000SA (Sorption analyzer) della TA Instruments (Fig. 3-8).



Fig. 3-8 Q5000 SA della TA Instruments

La Q5000 SA è un sistema simmetrico dove il campione ed il riferimento sono esposti alle stesse condizioni ambientali (temperatura ed umidità) mediante un apposito sistema di controllo alloggiati in una “camera di umidità”. I principali componenti del sistema sono la temperatura controllata da una microbilancia, una camera ad umidità ed un autocampionatore: la camera ad umidità mantiene costante la temperatura e le condizioni di umidità per il campione ed il riferimento. Nella camera d’umidità (Fig. 3-9), trovano posto le celle per il campione ed il riferimento, il sistema di diffusione del gas, la linea di mescolamento per il vapor d’acqua e due sensori indipendenti per la misura del valore di umidità relativa in ciascuna cella. Tutto il sistema viene mantenuto alla stessa temperatura, che può variare in un intervallo tra i 5°C e gli 85°C.

Il valore di umidità relativa può essere monitorato attraverso una coppia di controllori di flusso di massa (*mass flow controller*, MFC) ed è possibile impostare un valore di

umidità compreso tra 0 e 98%. I sensori posti nella cella di riferimento e quella del campione garantiscono che il valore di umidità sia quello effettivamente richiesto.

La bilancia (a cui sono agganciati i contenitori di riferimento e del campione) stabilisce la quantità di vapor d'acqua assorbita o desorbita dal campione in funzione dei diversi valori di umidità temperatura e tempo. Il trasporto del vapor d'acqua all'interno della camera di umidità è affidato ad un flusso di azoto (definito appunto *gas carrier*, come precedentemente visto per i permeabilimetri) che, prima di entrare nelle due camere, viene miscelato all'interno dell'umidificatore fino al raggiungimento del valore di umidità voluto.

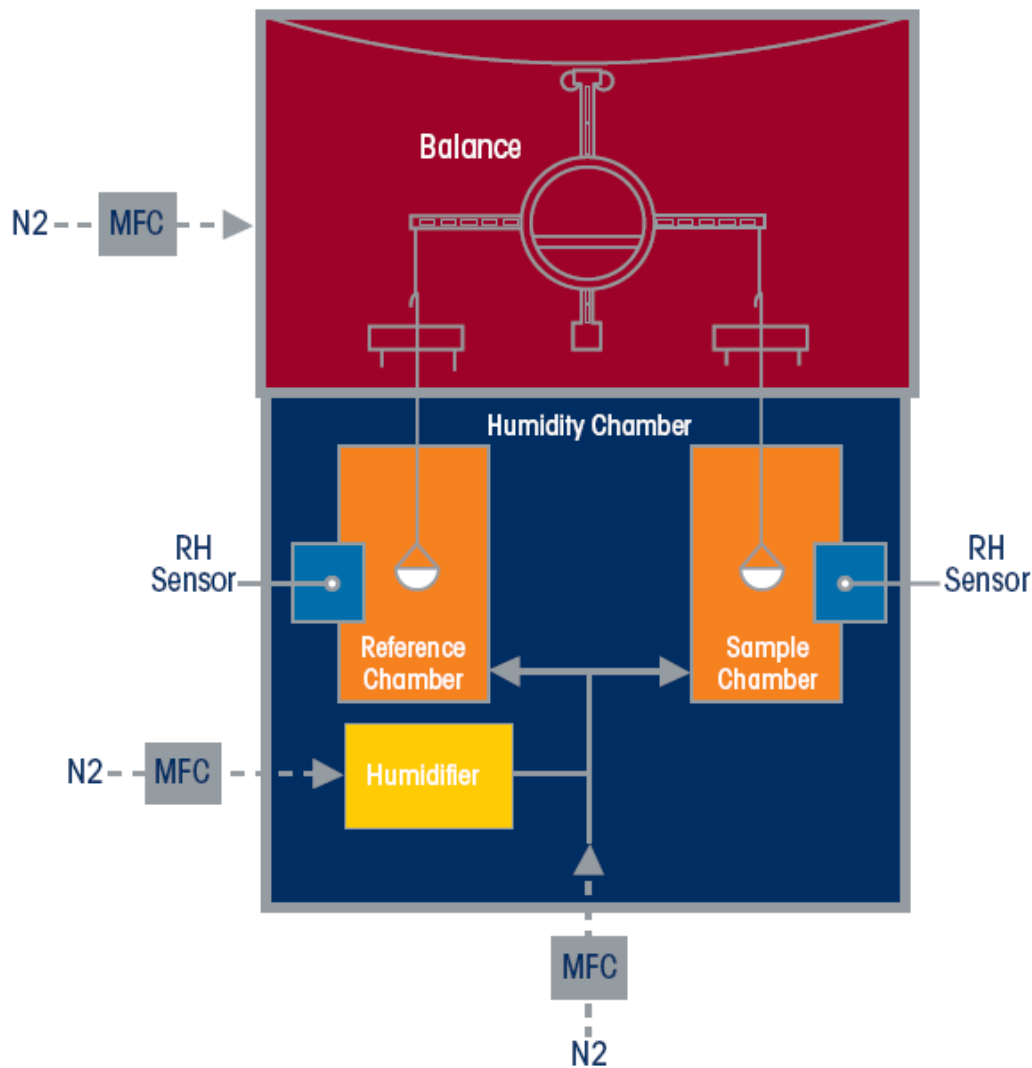


Fig. 3-9 Schema della camera d'umidità della Q5000 SA (fonte TA Instruments)

La camera di umidità è totalmente motorizzata potendosi spostare verticalmente; i contenitori per i samples vengono automaticamente caricati attraverso un autocampionatore su cui si possono sistemare sino a dieci pan, in modo da poter stabilire a priori la sequenza dei test che si vogliono effettuare. I pan sono degli emisferi di quarzo che fungono da contenitori per il materiale di prova e quello di riferimento: presentano la particolare caratteristica di non subire variazioni dimensionali o di peso in quanto non assorbono umidità e resistono adeguatamente al calore (nell'intervallo di temperature in cui vengono impiegati in queste analisi). Una volta calibrata la bilancia per il peso del campione e il valore di umidità si procede con la misura.

3.3 Analisi termiche (DSC)

Lo strumento che abbiamo utilizzato per caratterizzare i film scelti trattati e non è il DSC modello Q1000 della TA Instruments (Fig. 3-10)



Fig. 3-10 DSC Q1000 TA Instruments

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica termoanalitica attraverso cui è possibile monitorare alcuni parametri che intervengono nei processi chimici o fisici che possono interessare il materiale in esame. Questo tipo di analisi è efficacemente usata per calcolare valori di entalpia per passaggi di stato, transizioni vetrose, misure

di purezza di un materiale o anche studi cinetici. Tale strumento è costituito da una cella in cui viene alloggiato un portacampione che contiene il film da testare, mentre il secondo contenitore è per il riferimento (in alcuni test questo recipiente di confronto contiene dell'indio, un metallo dalla elevata purezza). I due recipienti vengono posizionati all'interno della fornace del calorimetro. Attraverso un software di gestione, è possibile far circolare corrente all'interno di una serie di resistenze in modo che riscaldandosi, inviino ad entrambe le celle un flusso di calore costante nel tempo (Fig. 3-11).

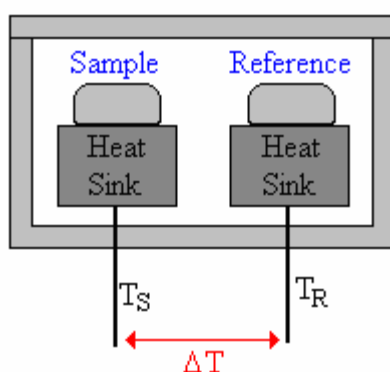


Fig. 3-11 rappresentazione della cella di un DSC

Durante questa fase di somministrazione di calore, il computer controlla che la temperatura all'interno delle due celle sia la stessa. Nel caso in cui il materiale sia interessato da qualche fenomeno fisico o chimico che richieda energia (e quindi un $\Delta H > 0$) il computer comanderà di somministrare il calore richiesto per tale trasformazione, proprio per rispettare le condizioni di temperatura del riferimento, analogamente sospenderà il flusso di calore, qualora il processo che si verifica all'interno della cella contenente il materiale sia di natura esotermica ($\Delta H < 0$). Una serie di termocoppie trasformerà in un segnale elettrico la quantità di calore fornita/sottratta all'interno della cella con il campione rispetto alla cella con il riferimento e quindi sarà possibile visualizzare su un grafico tutte le informazioni relative a questi fenomeni.

I principali limiti di questo tipo di tecnica sono da imputare alla inevitabili asimmetrie che si possono verificare in fase di riscaldamento delle celle, così come la differente precisione dei sensori. Ne consegue che la linea di base sarà soggetta ad errore, per ovviare a queste approssimazioni si preferisce ripetere l'esperimento più volte oppure prelevare quantitativi maggiori del materiale da esaminare (circa 10 mg) o impostare un velocità di riscaldamento (*heating rate*) più bassa.

In un comune DSC la legge di riscaldamento applicata è di tipo lineare, ovvero:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.1)$$

Dove con T_0 , indichiamo la temperatura di partenza della prova, con t il tempo di durata e β indica la heating rate, che può assumere sia valori negativi che positivi a seconda che il sample debba essere riscaldato o raffreddato.

Il DSC Q1000 della TA Instruments é in grado di effettuare anche analisi in modulato.

Nel caso di un prova in DSC modulato, la legge lineare di riscaldamento è affiancata da una ulteriore funzione di tipo periodico, in genere di tipo sinusoidale:

$$T = T_0 + \beta t + B \sin \omega t \quad (3.2)$$

dove B rappresenta l'ampiezza dell'oscillazione del segnale mentre ω indica la sua velocità di variazione. Il segnale recepito dai sensori del calorimetro può essere scomposto in due tipi:

- il segnale dipende dalla variazione di temperatura imputabile ai cambiamenti nelle proprietà termiche del materiale
- il segnale dipende dal valore assoluto della temperatura ed è influenzato dalla cinetica di alcune trasformazioni chimiche o fisiche

Il flusso di calore complessivo può essere quindi calcolato come la somma di questi due contributi

$$P = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (3.3)$$

Dove f è la funzione che raccoglie il flusso di calore dovuto a tutte le trasformazioni di tipo cinetico.

Il segnale emesso dal calorimetro viene interpolato attraverso una trasformata di Fourier che permette di analizzarli indipendentemente l'uno dall'altro; il primo viene indicato come *reversing heat flow* e può essere riferito a quei fenomeni termici quali transizioni vetrose o transizione di fase; l'altro termine che viene definito *non-reversing heat flow* è imputabile a eventi quali cristallizzazioni o reazioni chimiche. La possibilità attraverso il DSC modulato di visualizzare anche fenomeni termici molto più deboli rende tale tecnica molto più accurata rispetto al DSC non modulato.

Capitolo IV

Materiali commerciali non trattati

In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali non trattati scelti per il packaging alimentare (rif. Capitolo I).

4.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali

L'imballaggio con cui sono confezionati gli alimenti può svolgere molteplici funzioni. Tra le principali ricordiamo quella di proteggere l'alimento al fine di preservarne le caratteristiche qualitative, quella di fornire informazioni al consumatore sulla composizione del prodotto, nonché quella di ridurre le perdite e gli sprechi sia a livello di distribuzione che di consumatore finale. Un buon imballaggio facilita quindi la manipolazione del prodotto e le altre operazioni commerciali.

Inoltre, l'imballaggio ha anche il compito di rendere l'alimento facilmente riconoscibile nel punto vendita, fornendogli determinate peculiarità che possono anche motivare il consumatore all'acquisto.

4.1.1 Analisi termiche

Il principio di base di queste tecniche è di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di

riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito.

Le analisi termiche sono state condotte con DSC Q 1000 della TA Instruments (rif. paragrafo 3.3).

I risultati ottenuti sono riportati nelle seguenti figure e riassunti in Tab. 4-1.

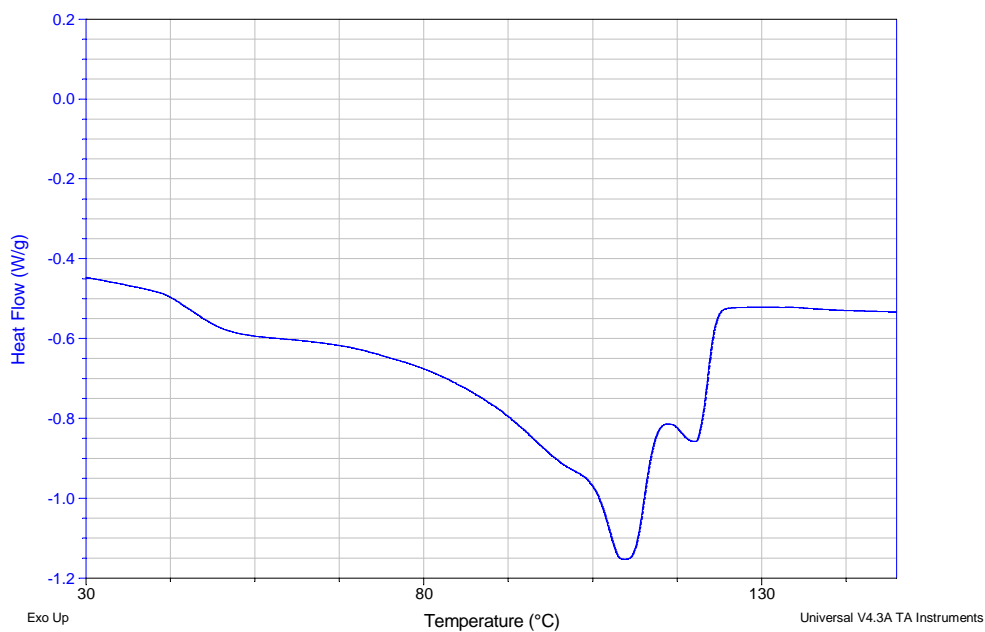


Fig. 4-1 DSC LLDPE

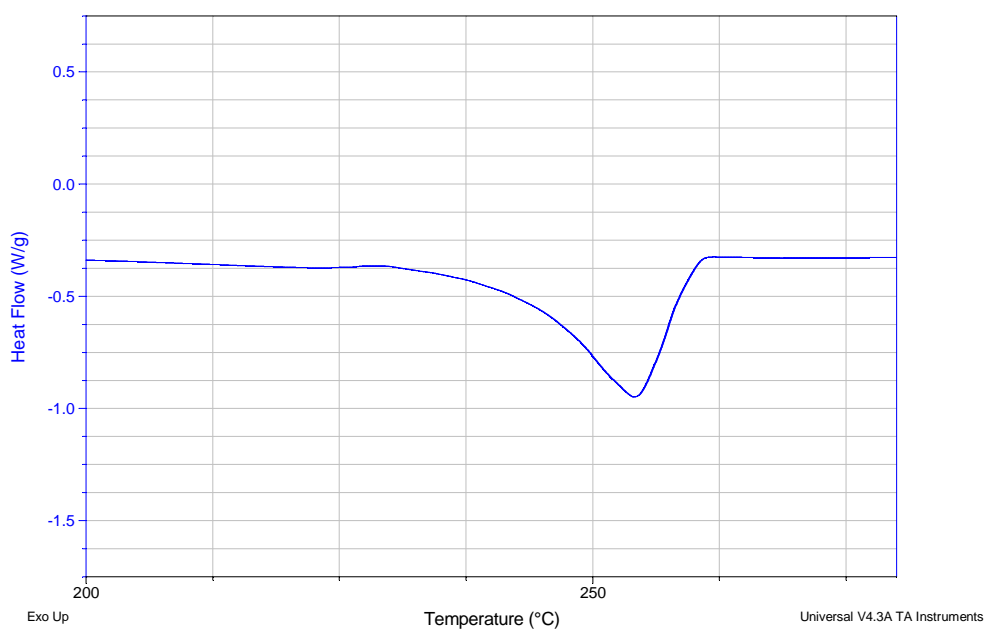
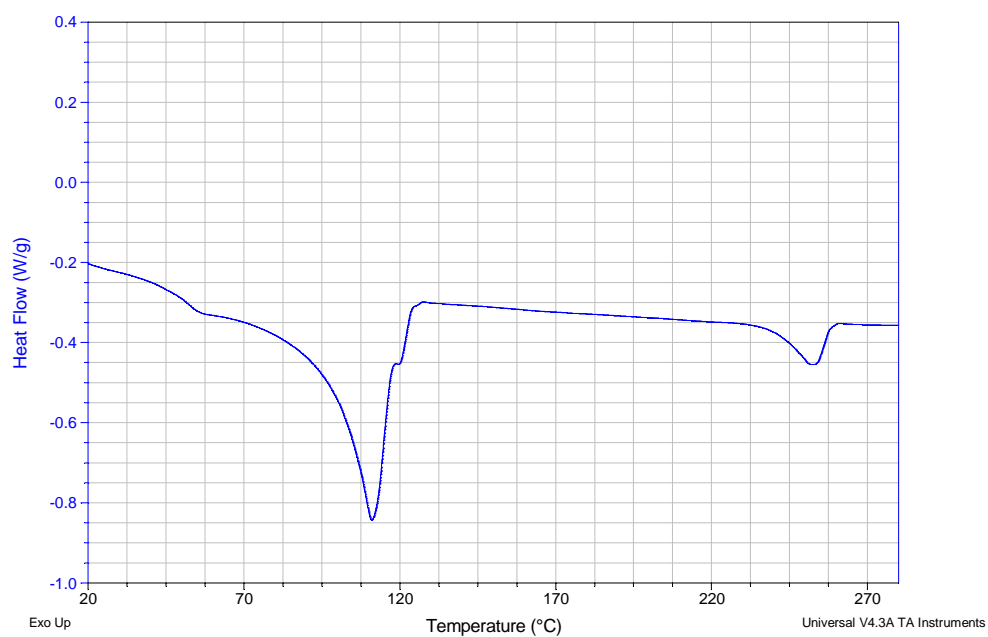
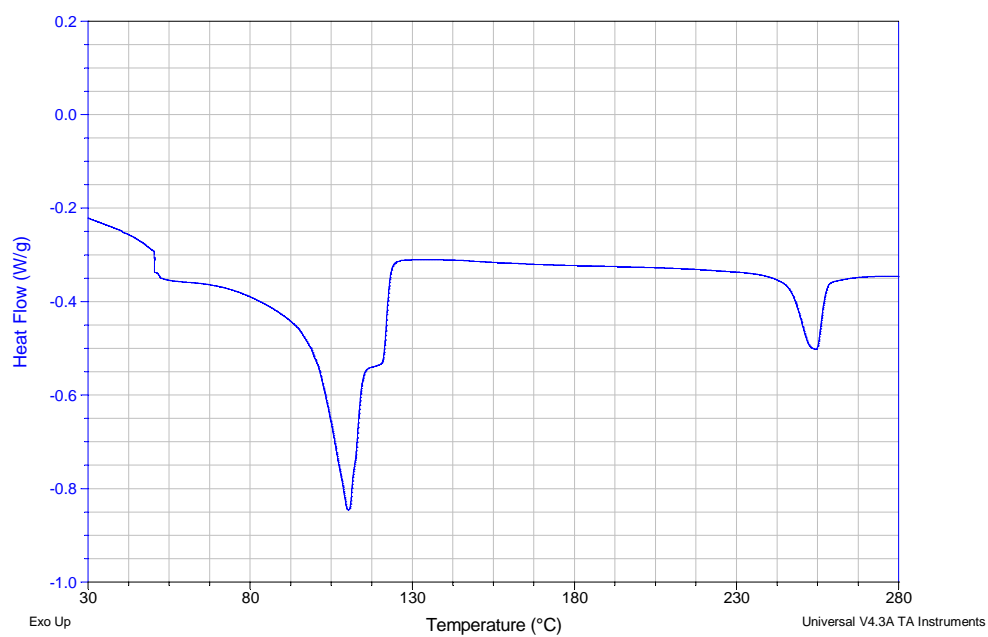


Fig. 4-2 DSC PET

**Fig. 4-3** DSC PET/ LLDPE**Fig. 4-4** DSC PETmet LLDPE

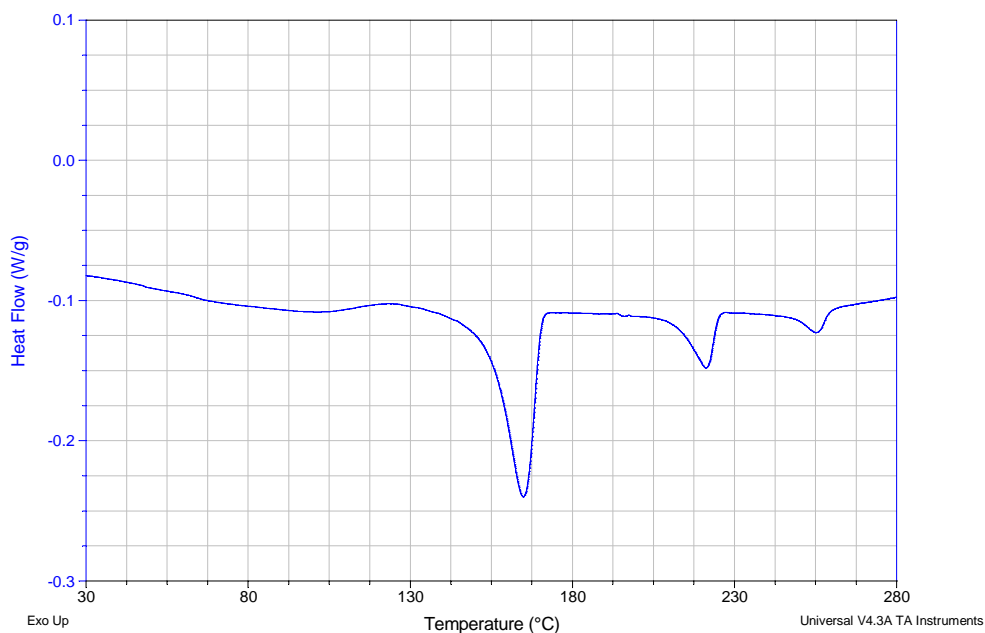
**Fig. 4-5** DSC Aluminium foil

Figura	Picco esotermico		Calore latente [J/g]
	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	
Fig. 4-1	62	128	82.27
Fig. 4-2	227	263	42.82
Fig. 4-3	68	131	41.56
	228	263	5.83
Fig. 4-4	68	131	58.11
	228	263	11.90
Fig. 4-5	138	177	26.41
	203	230	9.80
	243	264	3.61

Tab. 4-1 Risultati DSC

4.2 Proprietà barriera

La descrizione quantitativa della diffusione di gas e vapori nel tempo è il presupposto indispensabile per poter derivare dei parametri che rappresentino adeguatamente la permeabilità dei materiali e per poter impostare delle previsioni efficaci degli effetti sugli alimenti della trasmissione di aeriformi attraverso un imballaggio.

Il processo di diffusione attivata, supponendo costante la differenza di concentrazione che determina la forza motrice della diffusione, per entrare a regime e raggiungere uno stato stazionario, richiede un certo tempo, necessario alla saturazione degli spazi disponibili per la diffusione.

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film scelti sono ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua:

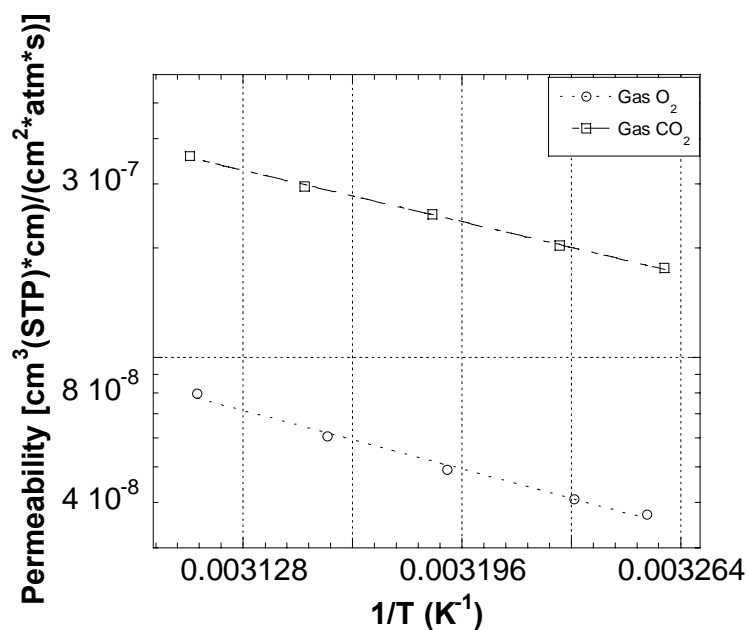


Fig. 4-6 Permeabilità a gas del LLDPE

I valori di permeabilità del LLDPE alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 4-2.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm²/s]	[(cm³(STP)*cm)/(cm²*s*atm)]	[cm²/s]	[(cm³(STP)*cm)/(cm²*s*atm)]
33	5.7570e-07	1.7595e-07	1.0089e-06	3.6958e-08
36	6.5919e-07	2.0302e-07	1.0149e-06	4.0716e-08
40	7.4411e-07	2.4718e-07	1.0284e-06	4.9063e-08
44	9.1747e-07	2.9508e-07	1.1147e-06	6.0820e-08
48	9.8293e-07	3.5757e-07	1.1352e-06	7.9448e-08

Tab. 4-2 Permeabilità e diffusività a gas del LLDPE

I valori di permeabilità del LLDPE al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 4-3.

T	WP	WP	WP	WP
[°C]	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$
	RH=30%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
33	3.2599e-06	3.4879e-06	3.5381e-06	2.8900e-06
38	3.7508e-06	4.4561e-06	3.9857e-06	3.5992e-06
43	4.6128e-06	4.4610e-06	4.1441e-06	3.7337e-06
48	4.5824e-06	4.1330e-06	3.6559e-06	3.6792e-06

Tab. 4-3 Permeabilità al vapor d'acqua del LLDPE

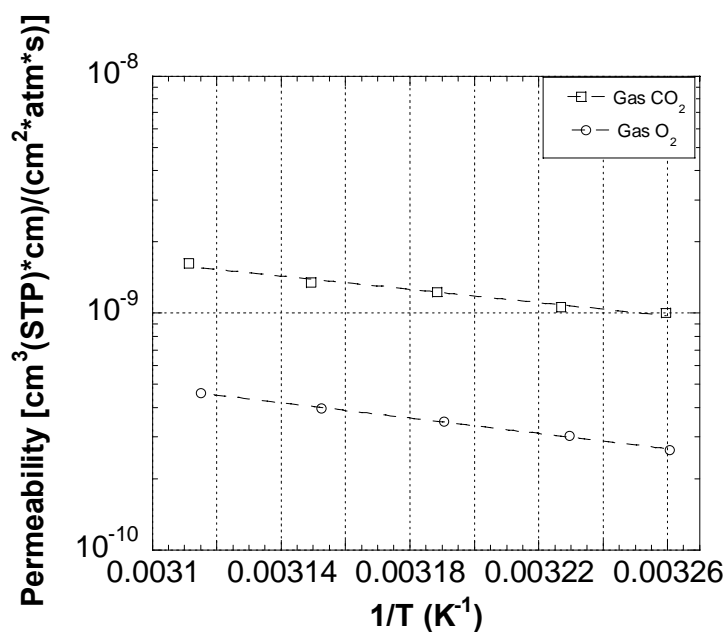


Fig. 4-7 Permeabilità a gas del PET

I valori di permeabilità del PET alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 4-4.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$
33	8.1794e-10	1.0006e-09	4.2280e-09	2.6420e-10
36	1.0248e-09	1.0565e-09	5.0119e-09	3.0297e-10
40	1.0608e-09	1.2275e-09	6.3789e-09	3.4882e-10
44	1.6544e-09	1.3438e-09	8.9288e-09	3.9563e-10
48	1.8955e-09	1.6183e-09	1.1020e-08	4.5957e-10

Tab. 4-4 Permeabilità e diffusività a gas del PET

I valori di permeabilità del PET al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 4-5.

T	WP	WP	WP	WP
[°C]	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$
	RH=30%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
33	2.6353e-06	2.6472e-06	2.2949e-06	2.1701e-06
38	2.6508e-06	2.5239e-06	2.1770e-06	2.2104e-06
43	2.5321e-06	2.3586e-06	1.8384e-06	2.9616e-06
48	2.2259e-06	2.0640e-06	1.9017e-06	3.8757e-06

Tab. 4-5 Permeabilità al vapor d'acqua del PET

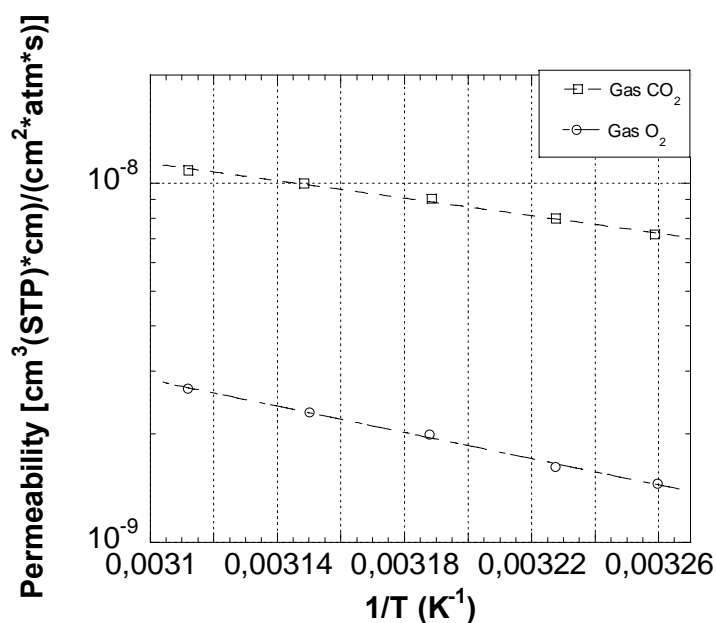


Fig. 4-8 Permeabilità a gas del PET-LLDPE

I valori di permeabilità del PET-LLDPE alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 4-6.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$
33	3.0673e-08	7.1890e-09	1.0061e-07	1.4539e-09
36	3.5482e-08	7.9765e-09	1.3950e-07	1.6192e-09
40	4.4430e-08	9.0317e-09	1.4296e-07	1.9985e-09
44	5.8034e-08	9.9654e-09	1.7866e-07	2.2973e-09
48	7.0182e-08	1.0859e-08	2.1872e-07	2.6798e-09

Tab. 4-6 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE

I valori di permeabilità del PET-LLDPE al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 4-7.

T	WP	WP	WP	WP
[°C]	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$
	RH=30%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
33	3.1249e-06	2.2103e-06	3.9116e-05	2.0558e-06
38	3.5670e-06	3.8031e-06	3.1544e-05	2.7550e-06
43	2.8839e-06	3.0772e-06	3.8241e-05	2.9669e-06
48	2.8033e-06	3.5777e-06	2.8261e-05	2.6345e-06

Tab. 4-7 Permeabilità al vapor d'acqua del PET-LLDPE

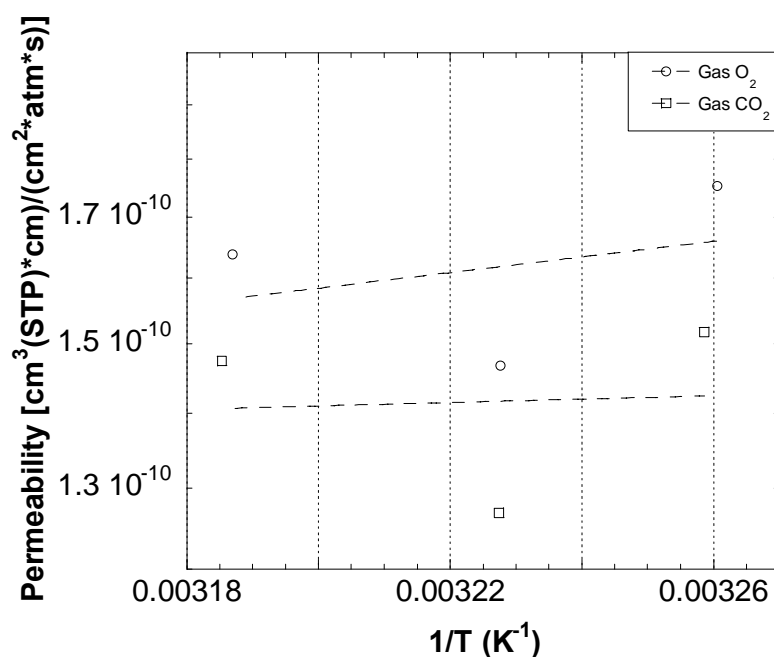


Fig. 4-9 Permeabilità a gas del PETmet-LLDPE

I valori di permeabilità del PETmet-LLDPE alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 4-8.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP) \cdot cm)/(cm^2 \cdot s \cdot atm)]$	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP) \cdot cm)/(cm^2 \cdot s \cdot atm)]$
33	6.1650e-09	1.5174e-10	2.1780e-08	1.8211e-10
36	9.4543e-09	1.2688e-10	2.3958e-08	2.3876e-10
40	9.1626e-09	1.4744e-10	2.7158e-08	2.7009e-10

Tab. 4-8 Permeabilità e diffusività a gas del PETmet-LLDPE

I valori di permeabilità del PETmet-LLDPE al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 4-9.

T	WP	WP	WP	WP
[°C]	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$	$[(g*cm)/(cm^2*24h)]$
	RH=30%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
33	2.4556e-05	3.9749e-05	3.0275e-05	2.1643e-05
38	1.2899e-05	1.6972e-05	2.1808e-05	8.1938e-06
43	2.2925e-05	2.2766e-05	1.7802e-05	6.0358e-06
48	1.3147e-05	1.6615e-05	1.6840e-05	4.0651e-06

Tab. 4-9 Permeabilità al vapor d'acqua del PETmet-LLDPE

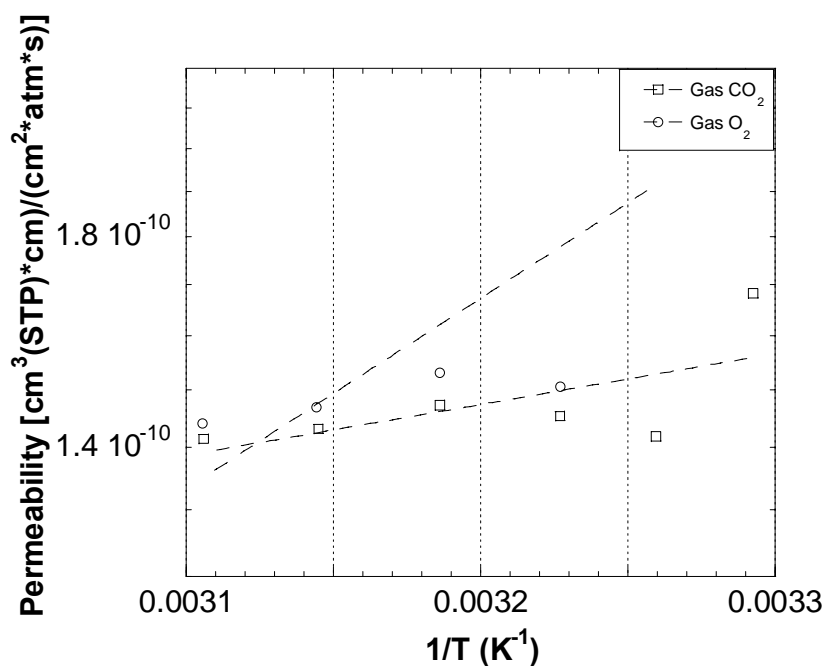


Fig. 4-10 Permeabilità a gas del Aluminum foil

I valori di permeabilità del Aluminum foil alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 4-10.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$	$[cm^2/s]$	$[(cm^3(STP)*cm)/(cm^2*s*atm)]$
33	3.7832e-08	1.4186e-10	5.7435e-08	2.2534e-10
36	3.1547e-08	1.4538e-10	6.2581e-08	1.5046e-10
40	5.3158e-08	1.4725e-10	6.7958e-08	1.5310e-10
44	4.1851e-08	1.4314e-10	1.1262e-07	1.4696e-10
48	4.2649e-08	1.4147e-10	2.0130e-07	1.4403e-10

Tab. 4-10 Permeabilità e diffusività a gas del Aluminum foil

4.2.1 Prove di assorbimento al vapor d'acqua

Le prove di assorbimento al vapor d'acqua sono state effettuate, su ciascun materiale, a diversi valori di temperatura ed impostando diverse condizioni di attività del vapor d'acqua, così da valutare la solubilità di ciascun materiale commerciale.

In Fig. 4-11 si riporta l'isoterma di assorbimento di LLDPE.

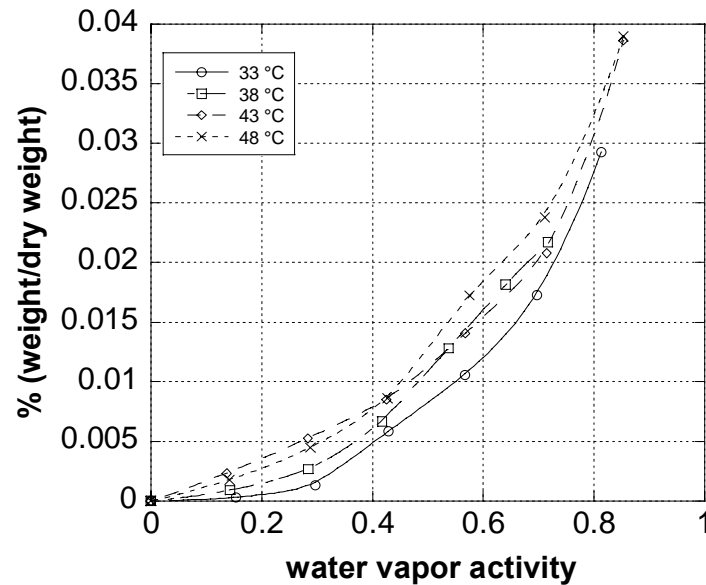


Fig. 4-11 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua LLDPE

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua cresce la solubilità del film; le isoterme mostrano un andamento simile a quello previsto dal modello Flory Huggins per polimeri gommosi.

In Fig. 4-12 si riporta l'isoterma di assorbimento di PET.

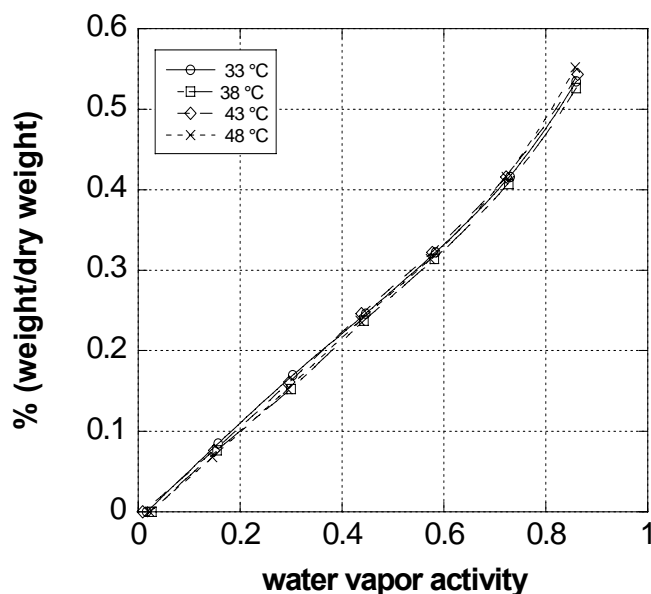


Fig. 4-12 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PET

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua, la solubilità del film rimane pressoché costante.

In Fig. 4-13 si riporta l'isoterma di assorbimento di PET-LLDPE:

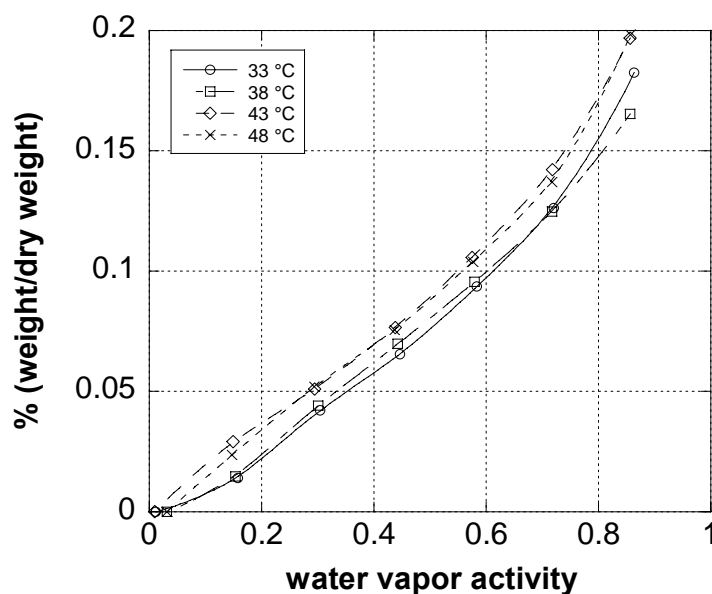


Fig. 4-13 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PET-LLDPE

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua cresce la solubilità del film, sebbene sembri che tra le temperature 33 e 38 °C i valori rimangano pressoché uguali, così come per 43 e 48 °C.

In Fig. 4-14 si riporta l'isoterma di assorbimento di PETmet-LLDPE:

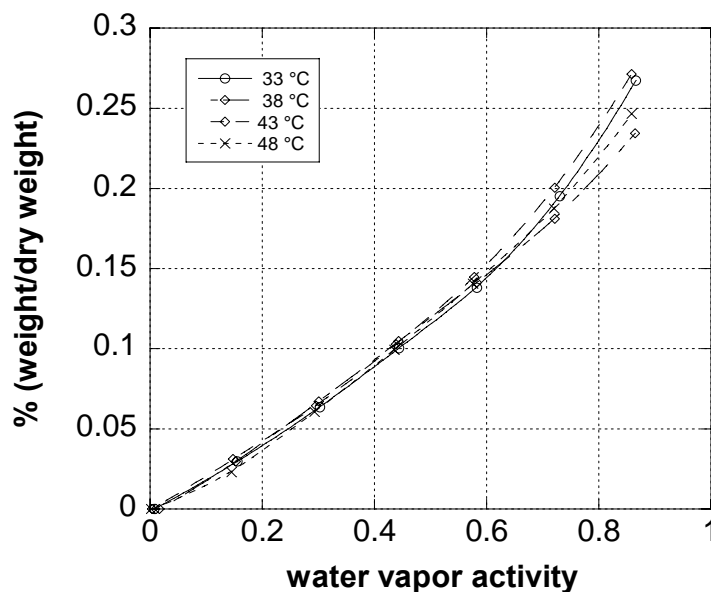


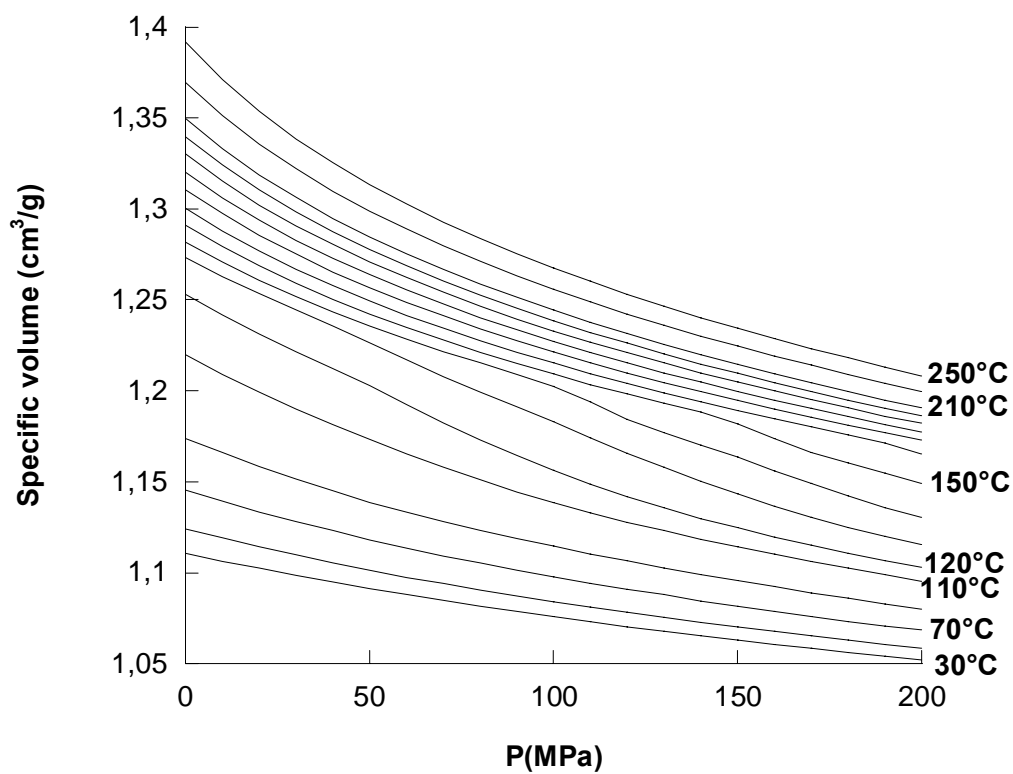
Fig. 4-14 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PETmet-LLDPE

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua, la solubilità del film rimane pressoché costante.

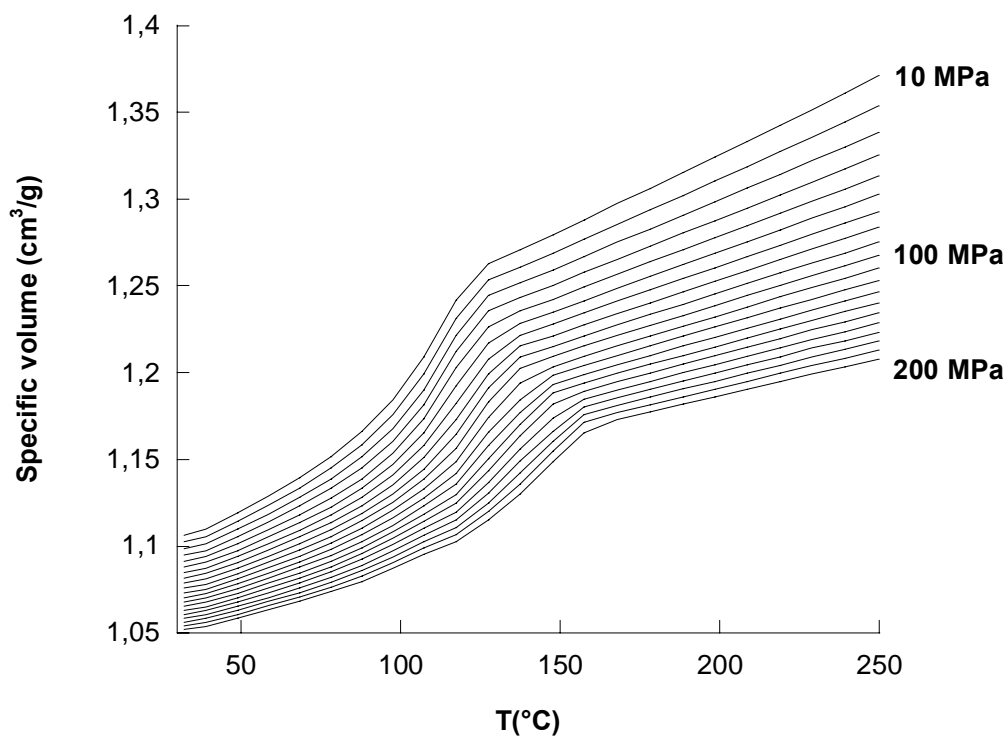
4.2.2 Analisi PVT

Tale attività è mirata a definire le variazioni volumetriche in funzione di temperatura e pressione, al fine di correlare tali proprietà volumetriche con le peculiari proprietà di trasporto caratteristiche dei film commerciali.

Le prove vengono eseguite con un dilatometro volumetrico operante in un ampio range di temperature e pressioni (da temperatura ambiente a 450°C, da 100 a 2500 bar). Di seguito sono riportate le curve di comportamento pressione – volume – temperatura e le tabelle riassuntive con i risultati ottenuti applicando i modelli di Sanchez–Lacombe e Simha-Somcynsky (rif. Capitolo II).

**Fig. 4-15** Curva V-P film LLDPE

In Fig. 4-15 si riporta il volume in funzione della pressione nel range [0 – 200] MPa, a diverse temperature, da 30 a 250 °C, per un film commerciale di LLDPE.

**Fig. 4-16** Curva V-T film LLDPE

In Fig. 4-16 si riporta il volume in funzione della temperatura nel range [30 – 250] °C alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa, per un film commerciale di LLDPE.

	SS (LLDPE film)	SL (LLDPE film)
50 MPa		
P* (MPa)	654.3	364.2
V* (cm ³ /g)	1.1856	1.1576
T* (K)	10551.6	715.9
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0001
α	0.0005	0.0006
100 MPa		
P* (MPa)	677.5	375.4
V* (cm ³ /g)	1.1878	1.1481
T* (K)	10635.6	699.5
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0002
α	0.0008	0.0012
200MPa		
P* (MPa)	704.6	424.7
V* (cm ³ /g)	1.1893	1.1231
T* (K)	10720.0	660.9
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0003
A	0.0012	0.0028

Tab. 4-11 I dati ricavati utilizzando modelli di SS e SL del film di LLDPE, dove σ è la deviazione standard e α è la deviazione assoluta media dei dati di volume predetti confrontati con i dati sperimentali.

In Tab. 4-11 si riportano i parametri caratteristici del film LLDPE ricavati applicando i modelli dell'equazione di stato di Sanchez-Lacombe e l'equazione di stato di Simha-Somcynsky.

In Fig. 4-17 si riporta il volume in funzione della pressione nel range [0 – 200] MPa, a diverse temperature, da 30 a 250 °C, per un film commerciale di PET.

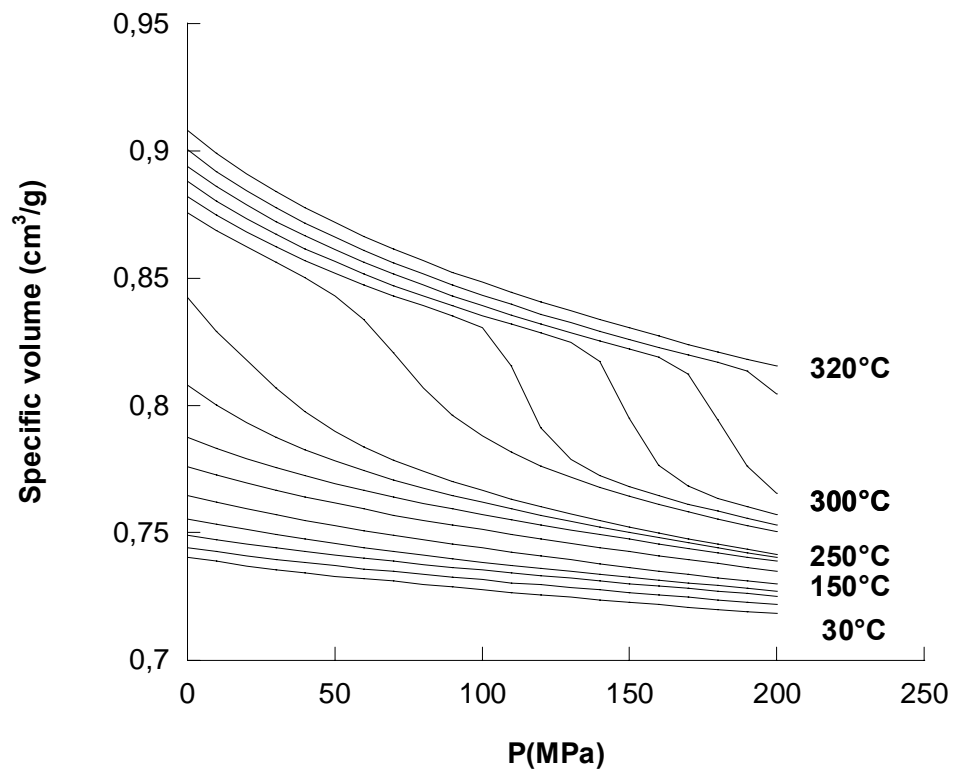


Fig. 4-17 curva V-P film PET

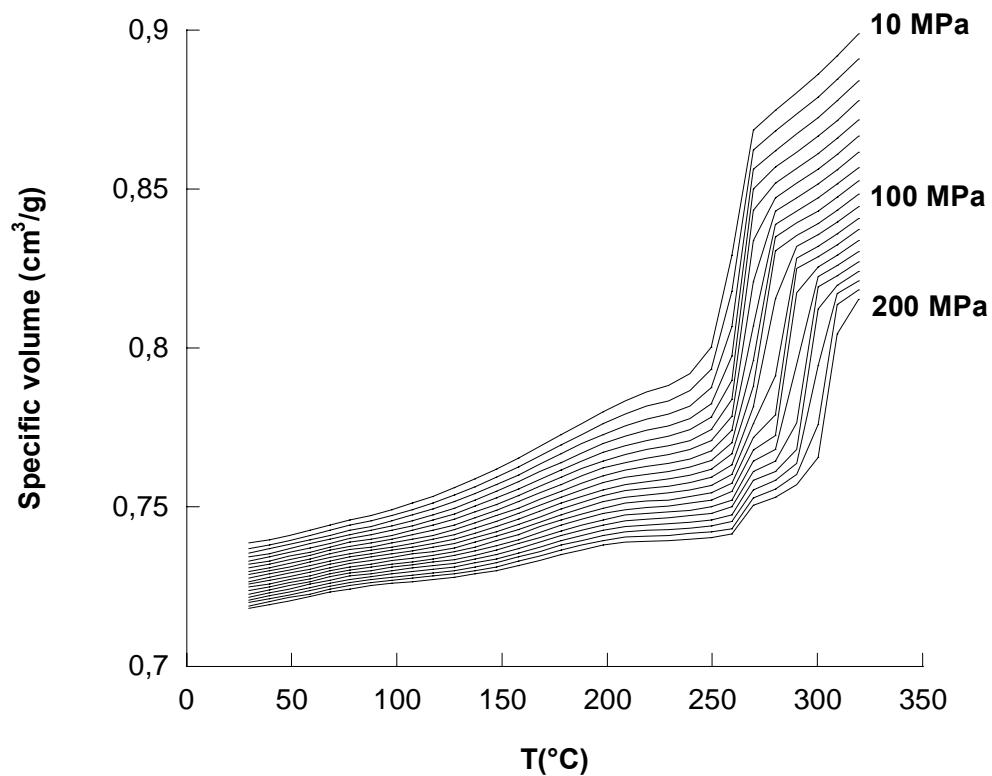


Fig. 4-18 Curva V-T film PET

In Fig. 4-18 si riporta il volume in funzione delle diverse temperature nel range $[30 - 250]$ °C alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa, per un film commerciale di PET.

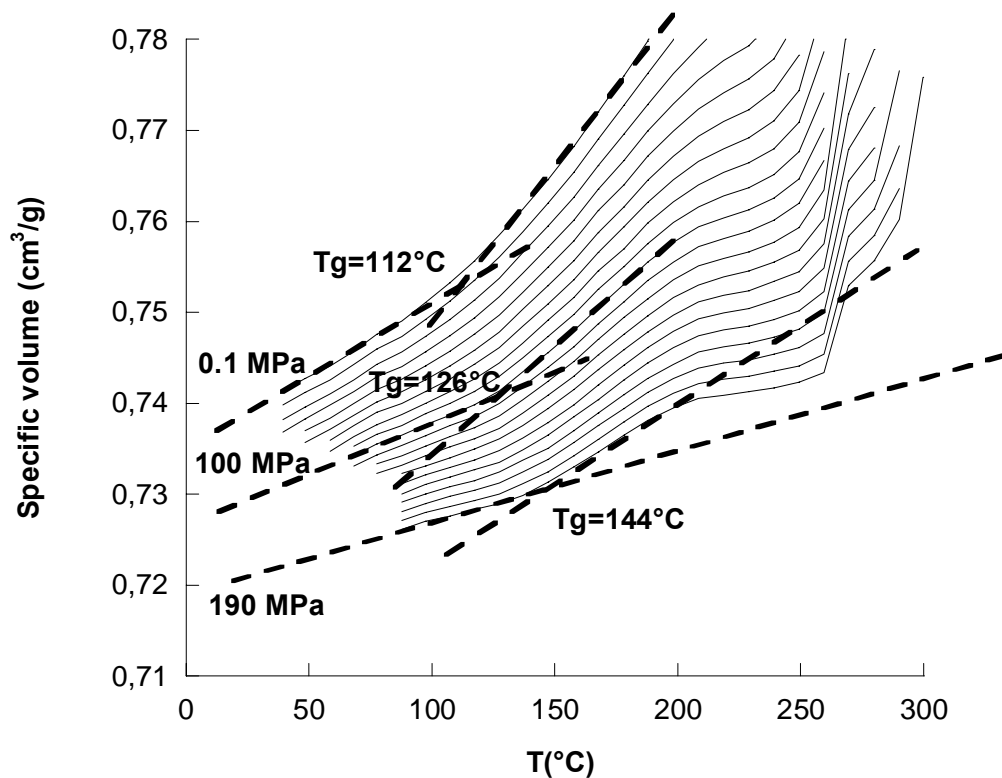


Fig. 4-19 Calcolo della variazione della T_g del film PET al variare della pressione

In Fig. 4-19 si riporta il grafico del volume in funzione della temperatura a diverse pressioni, per un film commerciale di PET. All'aumentare della pressione, si osserva un aumento della T_g del materiale.

In Fig. 4-20 si riporta la variazione della T_g del film di PET al variare della pressione applicata; i polimeri termoplastici possono possedere una ulteriore T_g a valore di temperatura inferiore e al disotto della quale diventano rigidi e fragili assumendo facile tendenza a frantumarsi. Inoltre a valori di temperatura maggiori di T_g tali polimeri possiedono elasticità e capacità di subire deformazioni plastiche senza andare incontro a fratture, caratteristica questa che viene sfruttata in ambito tecnologico. I valori di transizione vetrosa ai quali si fa comunemente riferimento sono in realtà dei valori medi, dipendendo questa grandezza dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il raffreddamento e per i polimeri anche dalla distribuzione dei pesi molecolari medi.

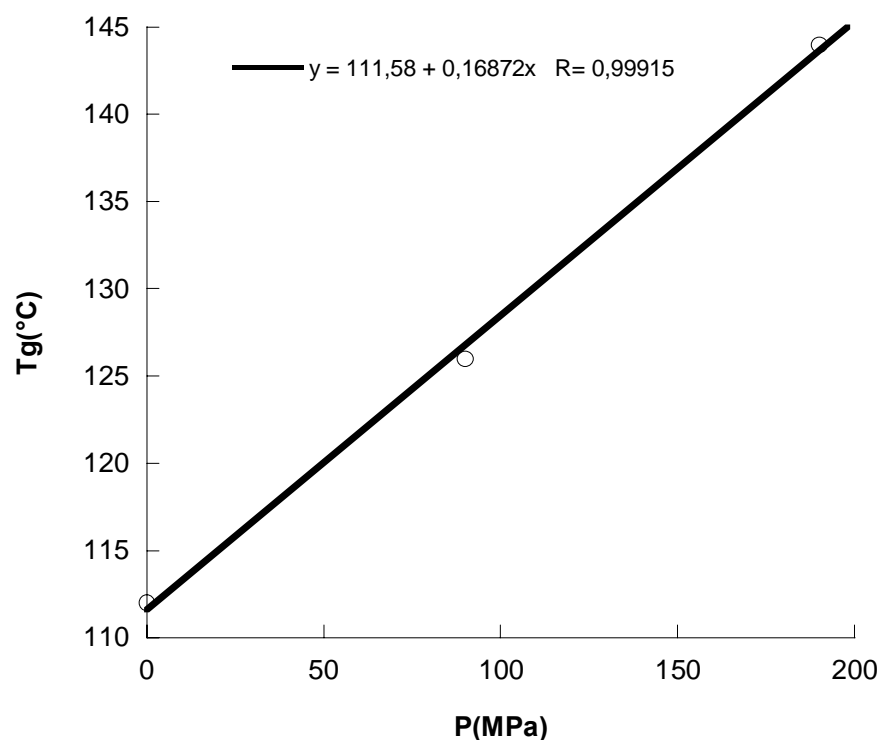


Fig. 4-20 grafico T_g in funzione della variazione di pressione

	SS (PET film)	SL (PET film)
50 MPa		
P^* (MPa)	1148.4	644.0
V^* (cm^3/g)	0.7538	0.7467
T^* (K)	11242.2	794.7
σ (cm^3/g)	0.0001	0.0001
α	0.0004	0.0003
100 MPa		
P^* (MPa)	1208.4	667.5
V^* (cm^3/g)	0.7546	0.7435
T^* (K)	11294.3	786.9
σ (cm^3/g)	0.0001	0.0001
α	0.0006	0.0003

Tab. 4-12 I dati ricavati utilizzando i modelli di SS e SL del film di PET, dove σ è deviazione standard e α è la deviazione assoluta media dei dati di volume predetti confrontati con i dati sperimentali.

In Tab. 4-12 si riportano i parametri caratteristici del film PET ricavati applicando i modelli dell'equazione di stato di Sanchez-Lacombe e l'equazione di stato di Simha-Somcynsky.

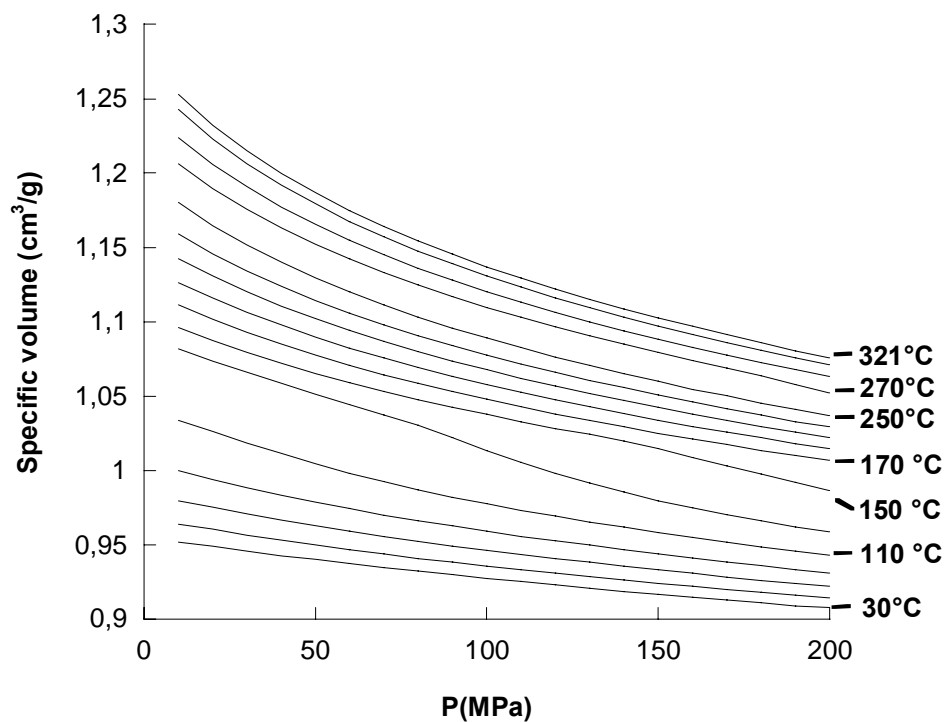


Fig. 4-21 Curva V-P film PET-LLDPE

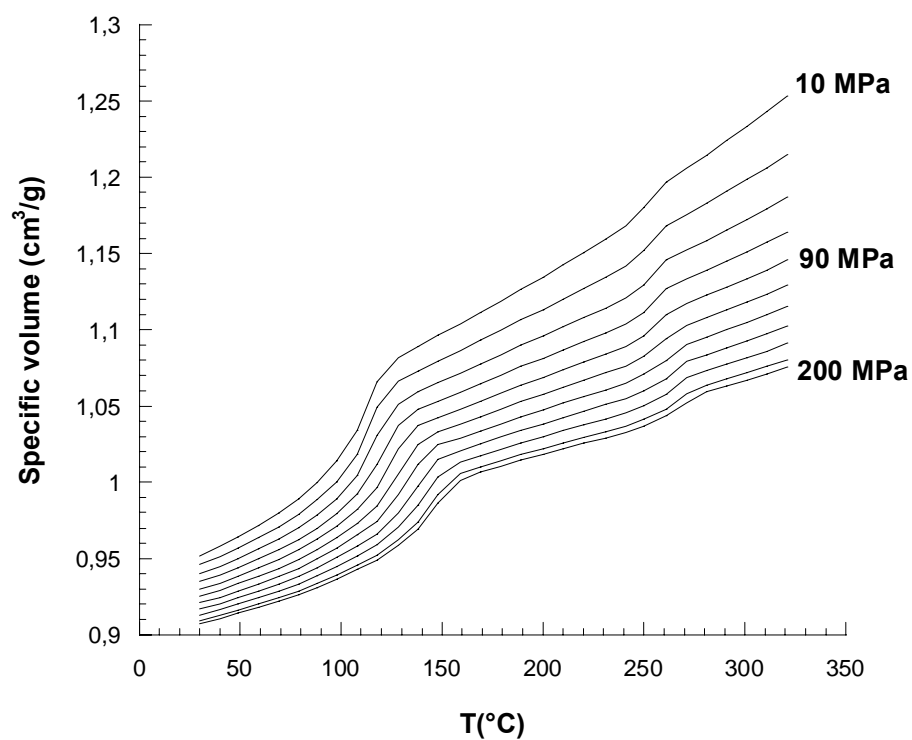


Fig. 4-22 Curva V-T film PET-LLDPE

In Fig. 4-21 si riporta il volume in funzione della pressione nel range [0 – 200] MPa a diverse temperature, da 30 a 250 °C, per un film commerciale di PET-LLDPE.

Mentre, in Fig. 4-22 si riporta il volume in funzione della temperatura nel range [30 – 250] °C alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa, per un film commerciale di PET-LLDPE.

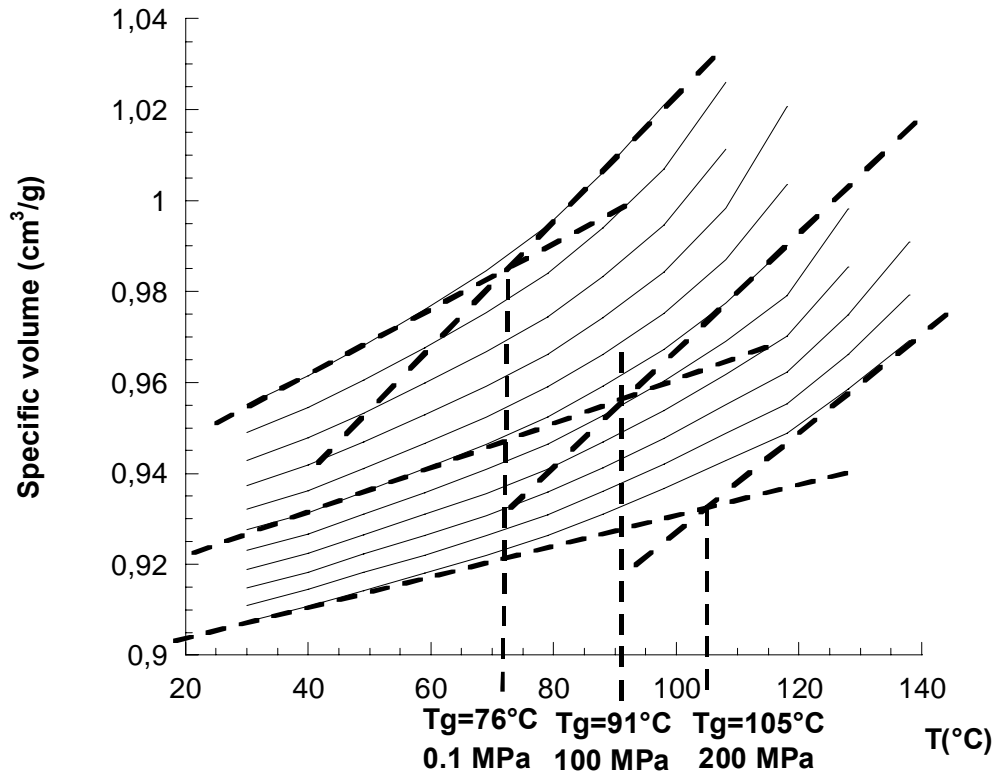


Fig. 4-23 Calcolo della variazione della Tg del film PET-LLDPE al variare della pressione

In Fig. 4-23 si riporta il grafico del volume in funzione della temperatura al variare della pressione, per un film commerciale di PET-LLDPE. All'aumentare della pressione, si osserva, un aumento della Tg del materiale.

In Fig. 4-24 si riporta la variazione della T_g del film di PET-LLDPE al variare della pressione applicata.

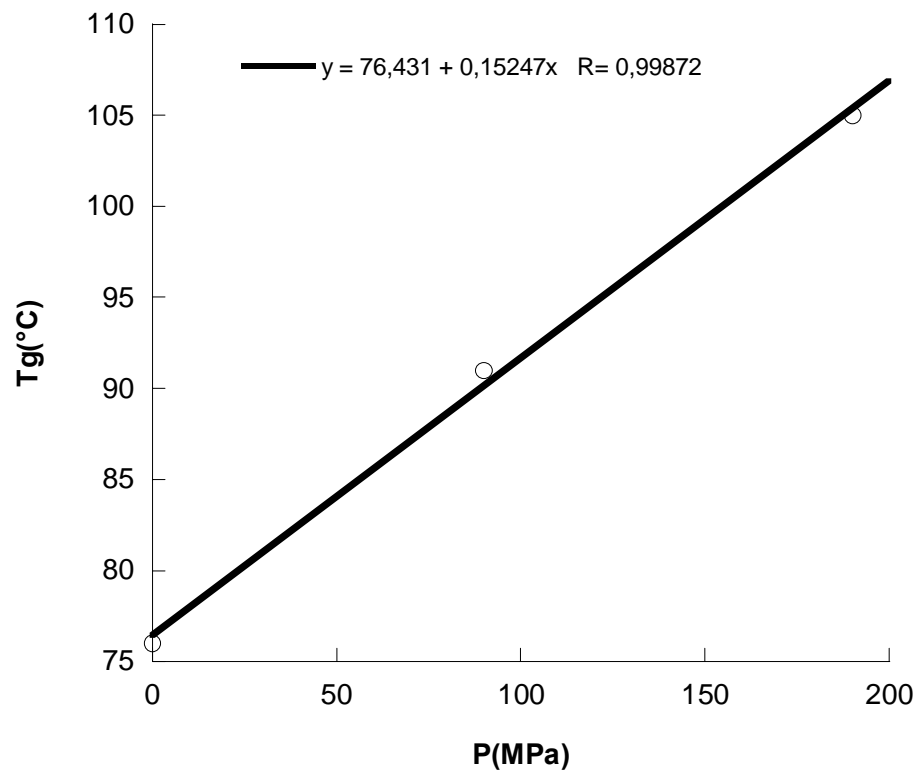


Fig. 4-24 Grafico di T_g in funzione della variazione di pressione

Capitolo V

Materiali commerciali biodegradabili non trattati

In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali biodegradabili, scelti per il packaging alimentare (rif. Capitolo I).

5.1 Caratterizzazione dei film polimerici commerciali biodegradabili

Negli ultimi anni, scienziati ed ingegneri hanno sviluppato con successo procedimenti e tecnologie che abbassano i costi di produzione e, allo stesso tempo, ottimizzano le performance dei prodotti basati su fonti rinnovabili. Parallelamente, le numerose problematiche ambientali non hanno fatto altro che intensificare l'attenzione sulle risorse agricole e forestali come possibili materie prime alternative.

La crescita dell'industria dei prodotti ricavati da fonti rinnovabili e naturali è strettamente legata alla creazione di nuovi mercati, alla riduzione dei costi di produzione e al miglioramento delle performance, in modo da risultare competitiva e conveniente nei confronti dei materiali convenzionali derivati da petrolio. Attualmente, il mercato più vasto e promettente per questa tipologia di prodotti è quello dell'imballaggio alimentare, un'area che consentirebbe una forte espansione, ma che è anche molto competitiva, con precise richieste in termini di performance e costi.

5.1.1 Analisi termiche

Le analisi termiche sono state condotte con DSC Q 1000 della TA Instruments (rif. paragrafo 3.3).

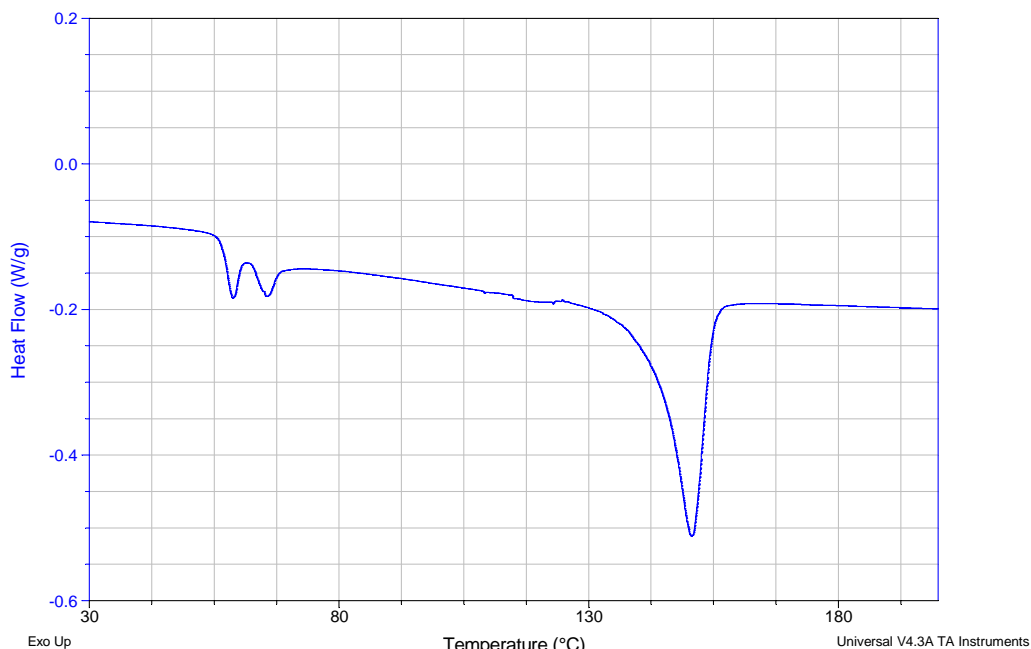


Fig. 5-1 DSC PLA

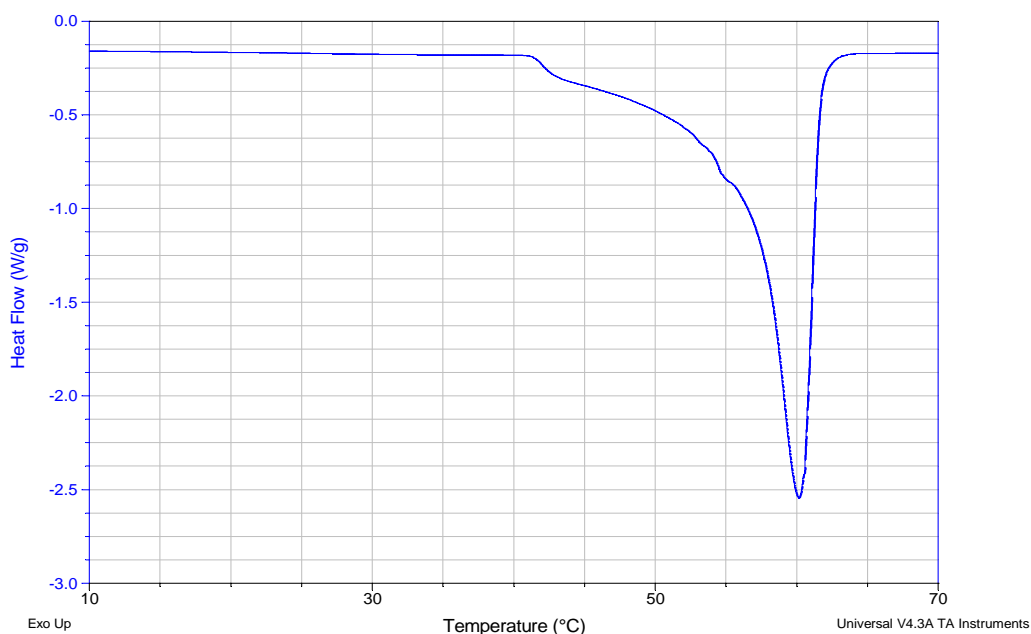


Fig. 5-2 DSC PCL

Il termogramma in Fig. 5-1 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 125 e i 162 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 16.74 J/g, inoltre sono presenti due picchi di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C.

Il termogramma in Fig. 5-2 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 36 e i 66 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 78.02 J/g.

5.2 Proprietà barriera

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film PLA e PCL sono ossigeno, anidride carbonica e vapor d'acqua:

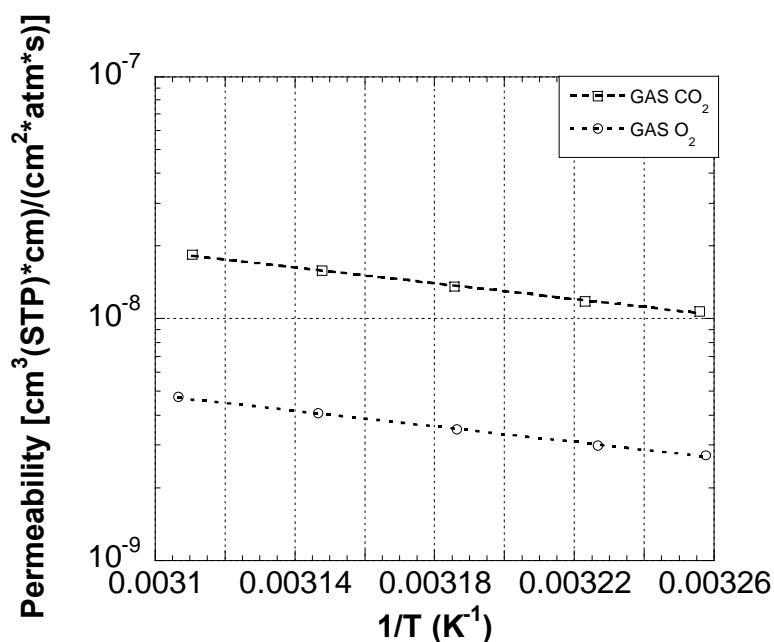


Fig. 5-3 Permeabilità a gas del PLA

I valori di permeabilità del PLA alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 5-1.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm³/s]	[(cm³(STP)*cm)/(cm²*s*atm)]	[cm³/s]	[(cm³(STP)*cm)/(cm²*s*atm)]
33	7.3100e-09	1.0824e-08	5.1000e-08	2.7132e-09
36	8.6200e-09	1.2270e-08	5.5200e-08	2.9938e-09
40	1.0960e-08	1.3536e-08	7.8900e-08	3.4906e-09
44	1.4440e-08	1.6026e-08	9.9100e-08	4.0783e-09
48	2.0120e-08	1.8161e-08	1.2300e-07	4.6438e-09

Tab. 5-1 Permeabilità e diffusività a gas del PLA

I valori di permeabilità del PLA al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 5-2.

T	WP	WP	WP	WP	WP
[°C]	[(g*cm)/(cm ² *24h)]	[(g*cm)/(cm ² *24h)]	[(g*cm)/(cm ² *24h)]	[(g*cm)/(cm ² *24h)]	[(g*cm)/(cm ² *24h)]
	RH=15%	RH=35%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
25	0.00062616	0.00062442	0.00079398	0.00062597	0.00046361
33	0.00067335	0.00054892	0.00042682	0.00042492	0.00053677
36	0.00060783	0.00050682	0.00041102	0.00070024	0.00090062
40	0.00058659	0.00074906	0.00048247	0.0010297	0.0013671
44	0.00052085	0.00070432	0.00043647	0.00080496	0.0011524
48	0.00048848	0.00066430	0.00081838	0.0013469	0.0012356

Tab. 5-2 Permeabilità al vapor d'acqua PLA

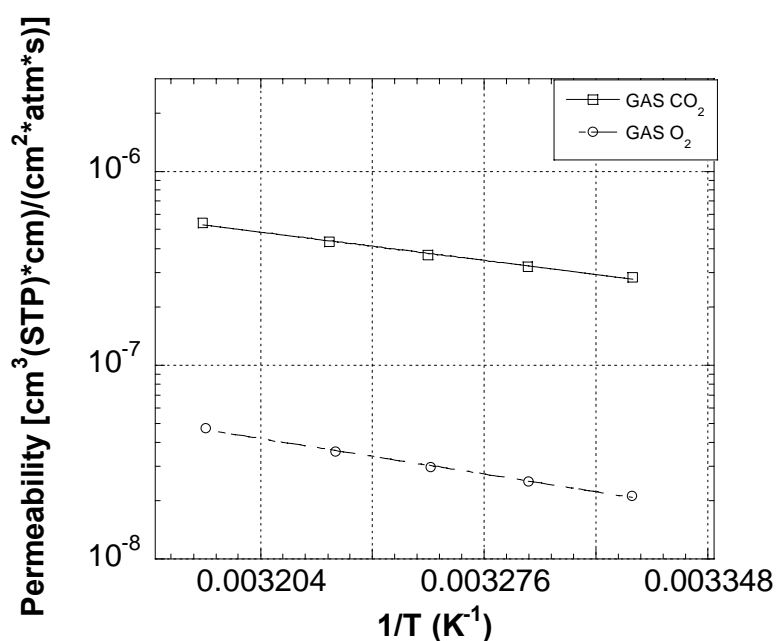


Fig. 5-4 Permeabilità a gas del PCL

I valori di permeabilità del PCL alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 5-3.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.8100e-07	3.2019e-07	8.3500e-07	2.4459e-08
33	4.7800e-07	3.7294e-07	8.6200e-07	2.9838e-08
36	6.6100e-07	4.3345e-07	9.3000e-07	3.5992e-08
40	7.6700e-07	5.4239e-07	1.0800e-06	4.5364e-08

Tab. 5-3 Permeabilità e diffusività a gas del PCL

I valori di permeabilità del PCL al vapor d'acqua alle diverse temperature ed ai diversi valori di umidità sono riportati in Tab. 5-4.

T	WP	WP	WP	WP	WP
[°C]	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$	$[(g \cdot cm)/(cm^2 \cdot 24h)]$
	RH=15%	RH=35%	RH=50%	RH=70%	RH=90%
25	0.0012595	0.00096652	0.00082011	0.0024518	0.0016102
33	0.0010795	0.00097363	0.00099877	0.0061862	0.0045803
36	0.0010502	0.0013467	0.0017555	0.0069278	0.0055350
40	0.00096869	0.0024308	0.0025757	0.0065386	0.0048477

Tab. 5-4 Permeabilità al vapor d'acqua PCL

5.2.1 I materiali biodegradabili "Novel"

I materiali biodegradabili "novel" che sono stati preparati e caratterizzati sono i multistrato:

- PCL/Zaina(TPZ)+PCL (60%,40%)/PCL
- PCL/Amido(TPS)+PCL(60%,40%)/PCL

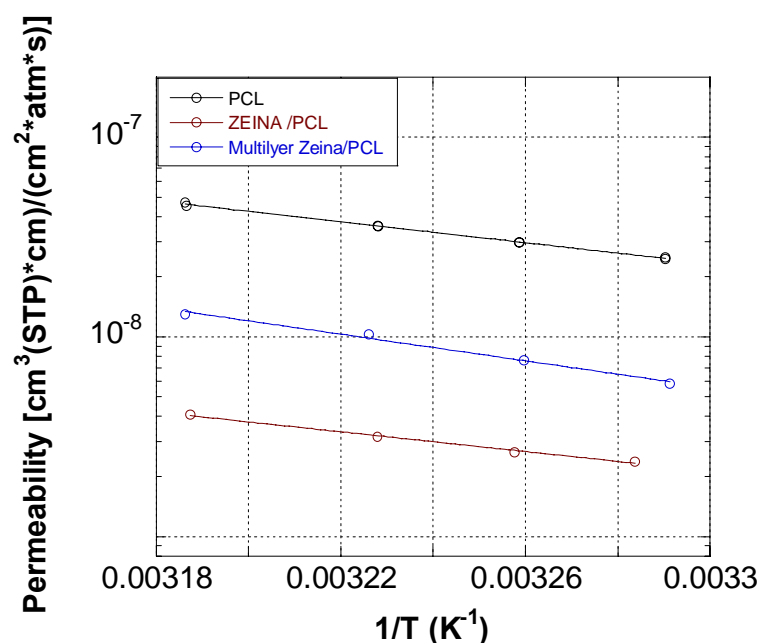


Fig. 5-5 Permeabilità all'ossigeno del PCL, del monolayer Zeina/PCL e del multilayer Zeina PCL

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas sono riportati in Tab. 5-5 e Tab. 5-6.

T	D	P
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP) cm)/(cm ² s atm)]
30	2.4538e-08	2.3806e-09
33	3.4758e-08	2.6462e-09
36	3.8631e-08	3.1550e-09
40	4.7849e-08	4.0894e-09

Tab. 5-5 Permeabilità e diffusività all'ossigeno del monolayer Zeina/PCL

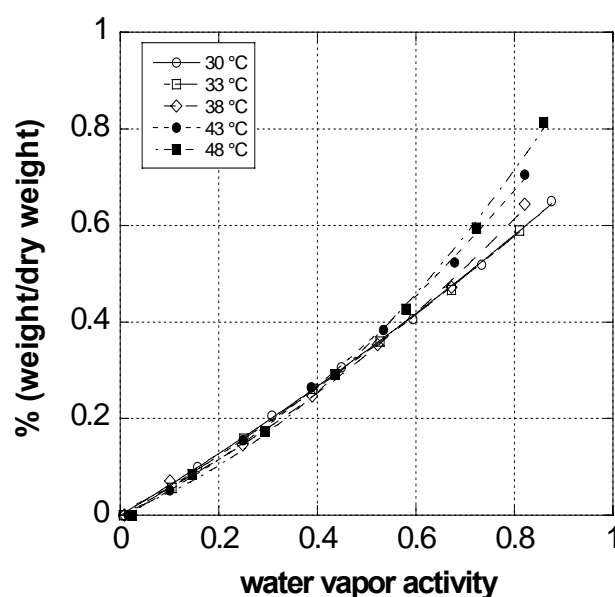
T	D	P
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP) cm)/(cm ² s atm)]
30	1.7386e-05	6.0707e-09
33	1.7514e-05	7.6933e-09
36	1.7889e-05	1.0210e-08
40	2.3040e-05	1.3243e-08

Tab. 5-6 Permeabilità e diffusività all'ossigeno del multilayer Zeina/PCL

5.2.2 Prove di assorbimento al vapor d'acqua

Le prove di assorbimento al vapor d'acqua sono state effettuate, su ciascun materiale, a diversi valori di temperatura ed impostando diverse condizioni di attività del vapor d'acqua, così da valutare la solubilità di ciascun materiale commerciale.

In Fig. 5-6 si riporta l'isoterma di assorbimento di PLA:

**Fig. 5-6** Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PLA

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua la solubilità del film di PLA rimane a valori pressoché costanti per bassi valori di attività del vapor d'acqua (fino a 0.5), mentre per alti valori di attività del vapor d'acqua (0.7) la solubilità cresce al crescere della temperatura.

In Fig. 5-7 si riporta l'isoterma di assorbimento di PCL.

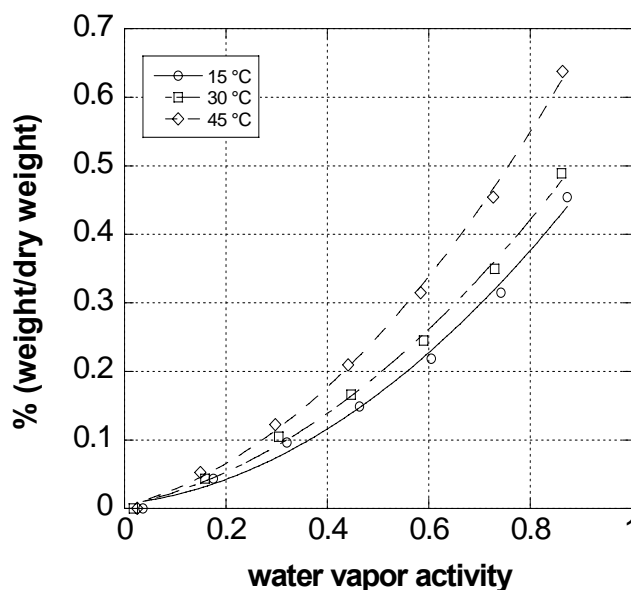


Fig. 5-7 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PCL

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua cresce la solubilità del film; le isoterme mostrano un andamento simile a quello previsto dal modello Flory Huggins per polimeri gommosi.

In Fig. 5-8 si riporta le isoterme di assorbimento al vapor d'acqua del PCL, Zeina, monolayer Zeina/PCL e multilayer Zeina/PCL.

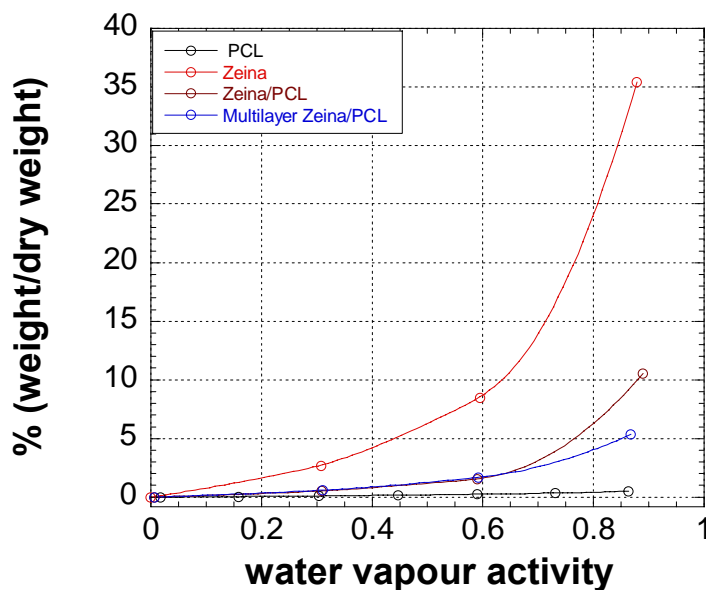


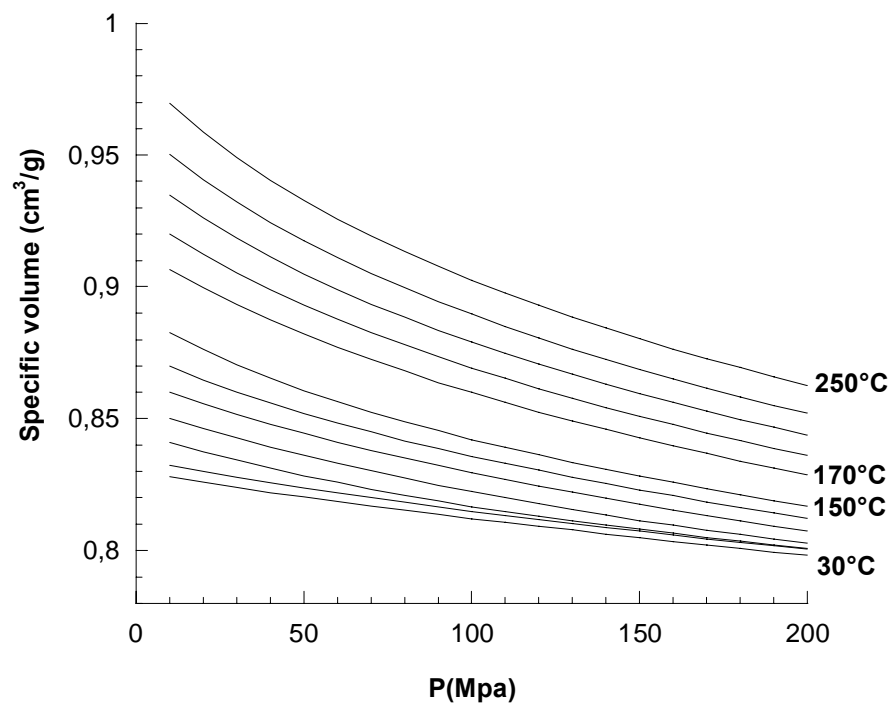
Fig. 5-8 Isoterma di assorbimento al vapor d'acqua PCL, Zeina, monolayer Zeina/PCL e multilayer Zeina/PCL

In Fig. 5-8 si osserva che la solubilità del PCL, a parità di coefficiente di attività del vapor d'acqua, è molto bassa confrontata con la solubilità della zeina; il bistrato (ZEINA/PCL) si posiziona nel mezzo ed il multilayer, avendo percentuali maggiori di PCL, abbassa la solubilità.

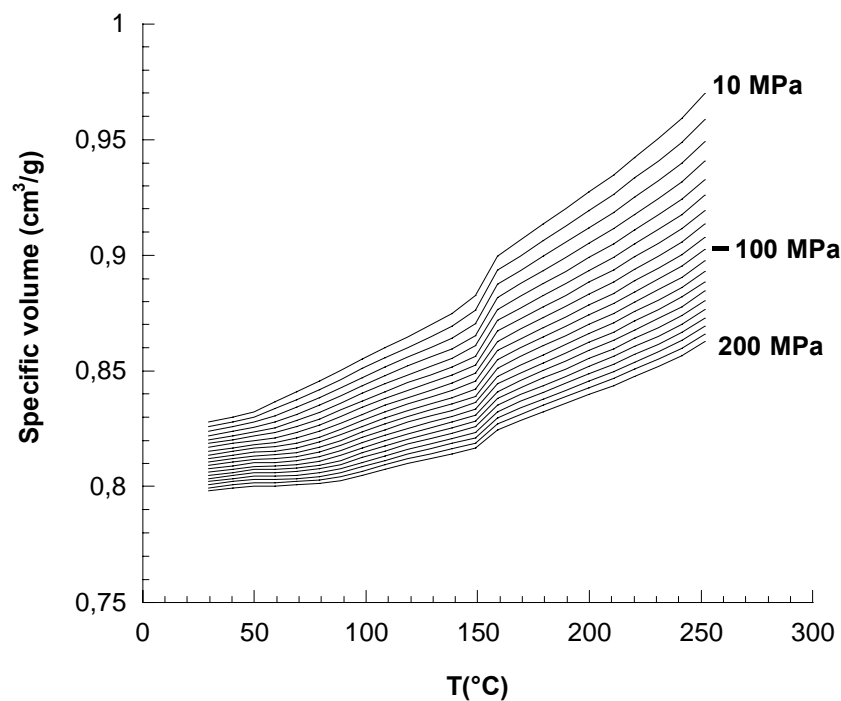
5.2.3 Analisi PVT

Sono state effettuate misure delle variazioni volumetriche in funzione di temperatura e pressione al fine di correlare tali proprietà volumetriche con le peculiari proprietà di trasporto caratteristiche dei film commerciali biodegradabili.

Anche queste prove sono state eseguite con un dilatometro volumetrico operante in un ampio range di temperature e pressioni (da temperatura ambiente a 450°C, da 100 a 200 MPa). Di seguito sono riportate le curve di comportamento pressione – volume – temperatura e le tabelle riassuntive con i risultati ottenuti applicando i modelli di Sanchez–Lacombe e Simha-Somcynsky (rif. Capitolo II).

**Fig. 5-9** Curva V-P film PLA

In Fig. 5-9 si riporta il volume in funzione delle diverse pressioni nel range [0 – 200] MPa a diverse temperature da 30 a 250 °C per un film PLA.

**Fig. 5-10** Curva V-T film PLA

In Fig. 5-10 si riporta il volume in funzione delle diverse temperature nel range [30 – 250] °C, alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa per un film PLA.

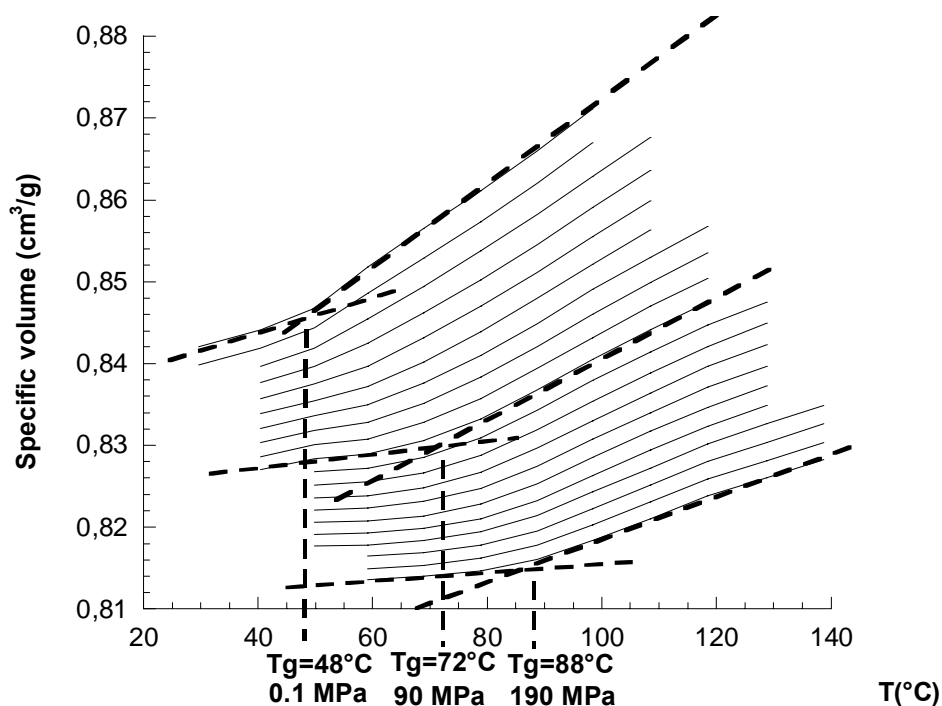


Fig. 5-11 Calcolo della variazione della T_g del film PLA al variare della pressione

In Fig. 5-11 si riporta il volume in funzione della temperatura al variare della pressione per un film PLA; si osservi l'aumento della T_g del materiale al crescere della pressione.

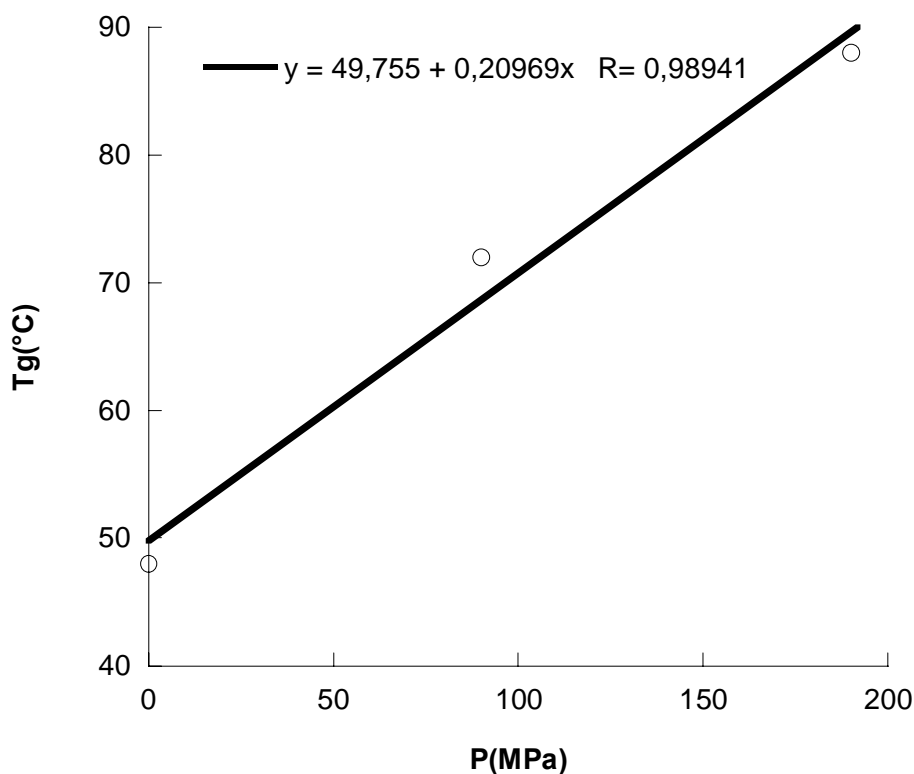


Fig. 5-12 Grafico di T_g in funzione della variazione di pressione

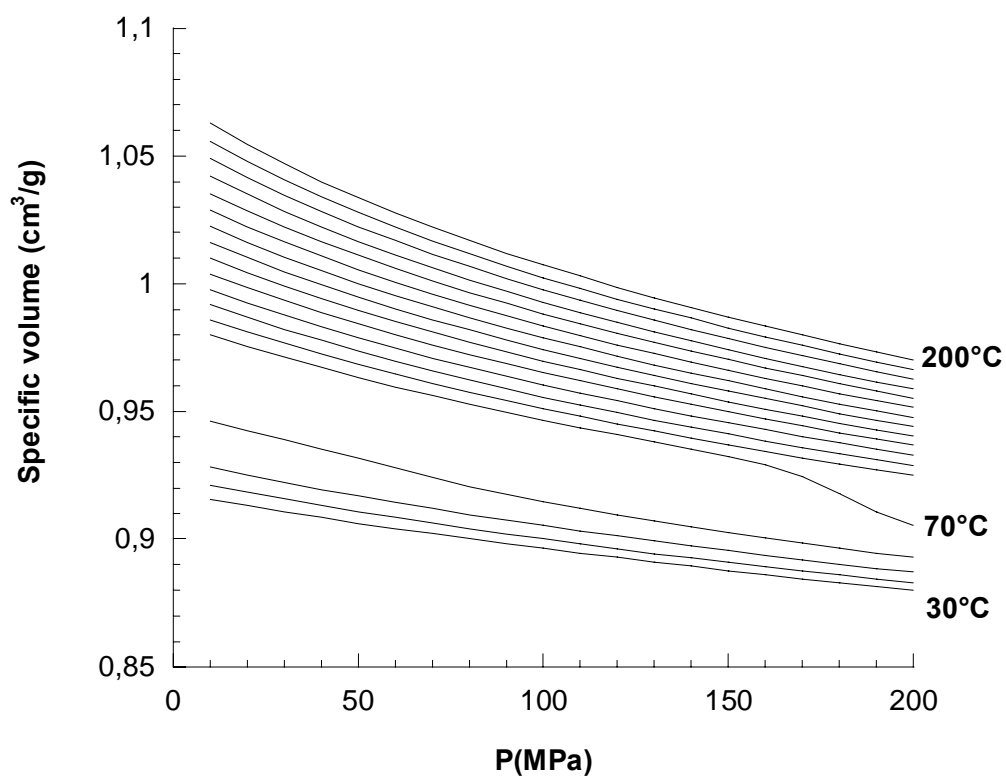
In Fig. 5-14 si riporta la variazione della T_g del film di PLA al variare della pressione applicata.

	SS (PLA film)	SL (PLA film)
50 MPa		
P^* (MPa)	978.5	553.0
V^* (cm ³ /g)	0.7975	0.7886
T^* (K)	9505.5	669.7
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0001
α	0.0008	0.0006
100 MPa		
P^* (MPa)	1014.7	566.6
V^* (cm ³ /g)	0.7988	0.7845
T^* (K)	9561.6	661.4
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0001
α	0.0008	0.0007
200 MPa		
P^* (MPa)	1069.6	597.5
V^* (cm ³ /g)	0.7992	0.7753
T^* (K)	9610.9	642.9
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0001
α	0.0010	0.0013

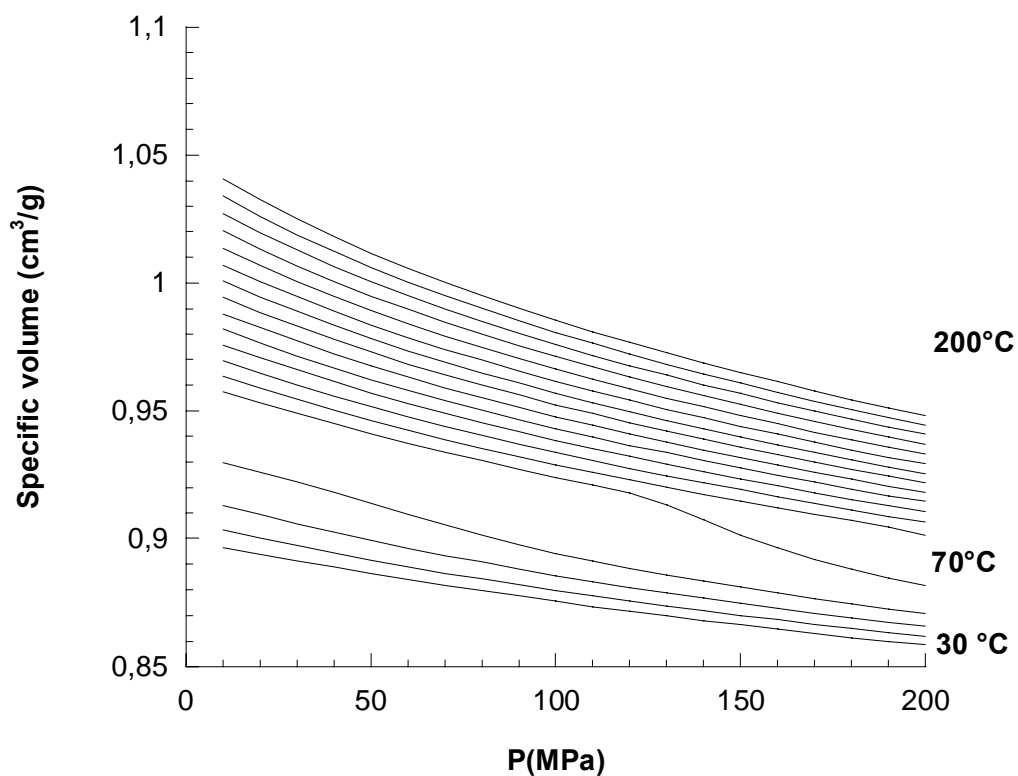
Tab. 5-7 I dati ricavati utilizzando i modelli di SS e SL del film di PLA, dove σ è la deviazione quadratica media e α è la deviazione assoluta media dei dati di volume predetti confrontati con i dati sperimentali

In Tab. 5-7 si riportano i parametri caratteristici del film PLA ricavati applicando i modelli dell'equazione di stato di Sanchez-Lacombe e l'equazione di stato di Simha-Somcynsky.

Le analisi PVT sono state effettuate sul campione PCL sia in pellets, che su film.

**Fig. 5-13** Curva V-P campione PCL pellets

In Fig. 5-13 si riporta il volume in funzione delle diverse pressioni nel range [0 – 200] MPa, a diverse temperature da 30 a 250 °C per un campione PCL pellets.

**Fig. 5-14** Curva V-P campione PCL film

In Fig. 5-14 si riporta il volume in funzione delle diverse pressioni nel range [0 – 200] MPa, a diverse temperature da 30 a 250 °C per un campione PCL film.

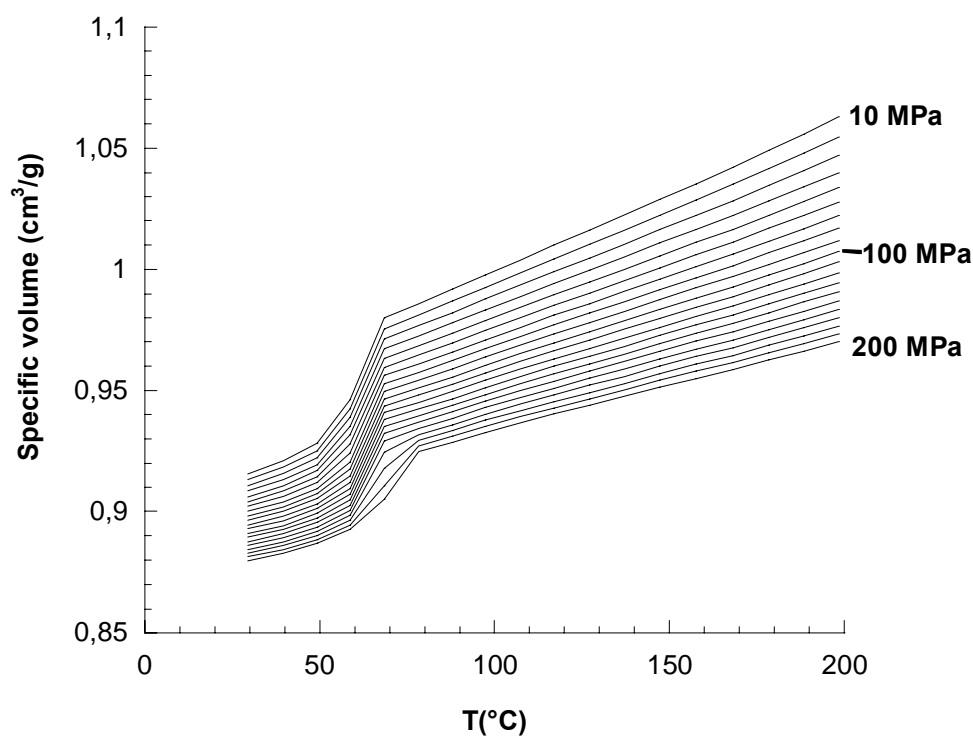


Fig. 5-15 Curva V-T campione PCL pellets

In Fig. 5-15 si riporta il volume in funzione della temperatura nel range [30 – 250] °C alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa per un campione PCL pellets.

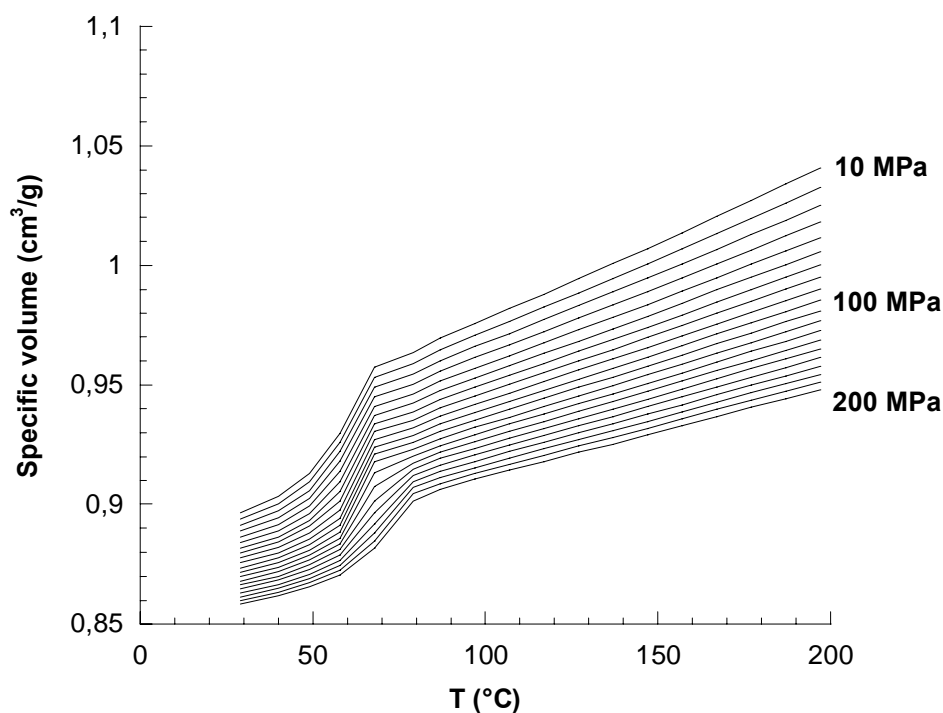


Fig. 5-16 Curva V-T campione PCL film

In Fig. 5-16 si riporta il volume in funzione della temperatura nel range [30 – 250] °C, alle pressioni di 10, 100 e 200 MPa per un campione PCL film.

	SS (PCL pellets)	SL (PCL pellets)	SS (PCL film)	SL (PCL film)
50 MPa				
P* (MPa)	897.5	500.2	914.2	510.4
V* (cm ³ /g)	0.9545	0.9180	0.9284	0.8956
T* (K)	10754.5	690.9	10492.4	682.0
σ (cm ³ /g)	0	0.0002	0	0.0001
α	0.0003	0.0011	0.0003	0.0009
100 MPa				
P* (MPa)	919.9	503.9	932.4	514.3
V* (cm ³ /g)	0.9547	0.9127	0.9285	0.8903
T* (K)	10774.9	676.1	10506.6	667.8
σ (cm ³ /g)	0	0.0002	0	0.0001
α	0.0004	0.0014	0.0003	0.0013
200 MPa				
P* (MPa)	963.0	522.5	960.0	525.9
V* (cm ³ /g)	0.9519	0.9012	0.9282	0.8797
T* (K)	10679.6	646.0	10515.2	640.2
σ (cm ³ /g)	0.0001	0.0002	0	0.0002
α	0.0008	0.0025	0.0004	0.0022

Tab. 5-8 I dati ricavati utilizzando i modelli di SS e SL del PCL (film e pellets), dove σ è la deviazione quadratica media e α è la deviazione assoluta media dei dati di volume predetti confrontati con i dati sperimentali.

In Tab. 5-8 si riportano i parametri caratteristici del PCL (sia film che pellets) ricavati applicando i modelli dell'equazione di stato di Sanchez-Lacombe e l'equazione di stato di Simha-Somecynsky.

Capitolo VI

Materiali commerciali trattati al plasma

In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali trattati al plasma scelti per il packaging alimentare (rif. Capitolo I).

6.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali trattati al cold plasma

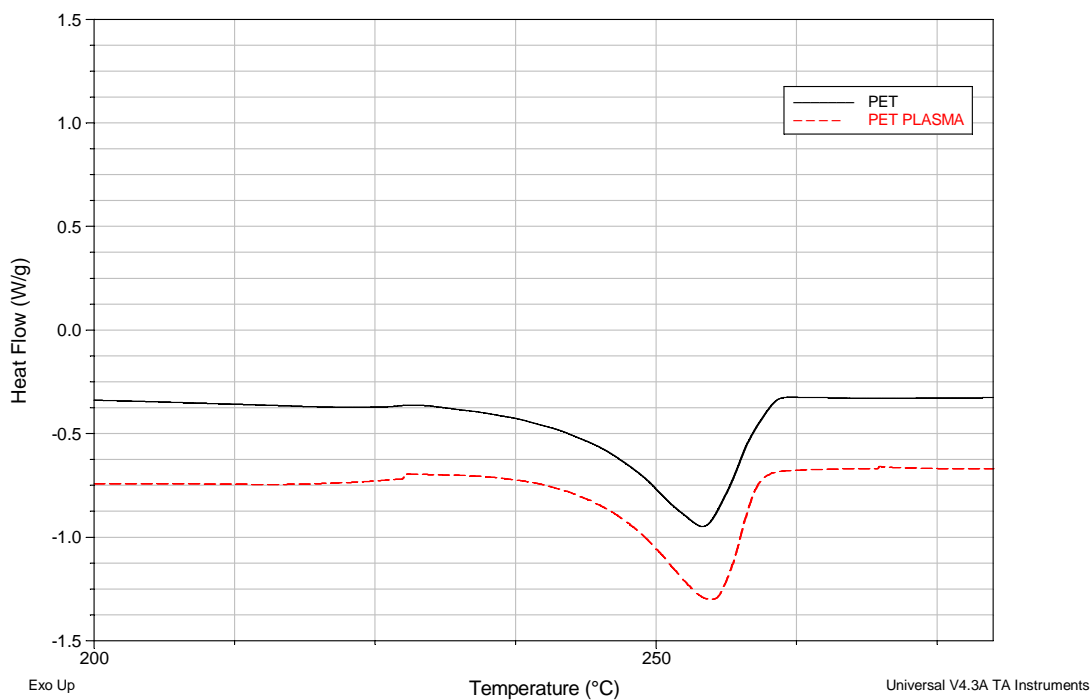
Alcuni dei film polimerici commerciali elencati nel Capitolo I sono stati trattati al cold plasma nelle condizioni di 30 °C, per 5 minuti ad una potenza di 30 W.

Il trattamento al plasma cambia le proprietà superficiali del materiale polimerico.

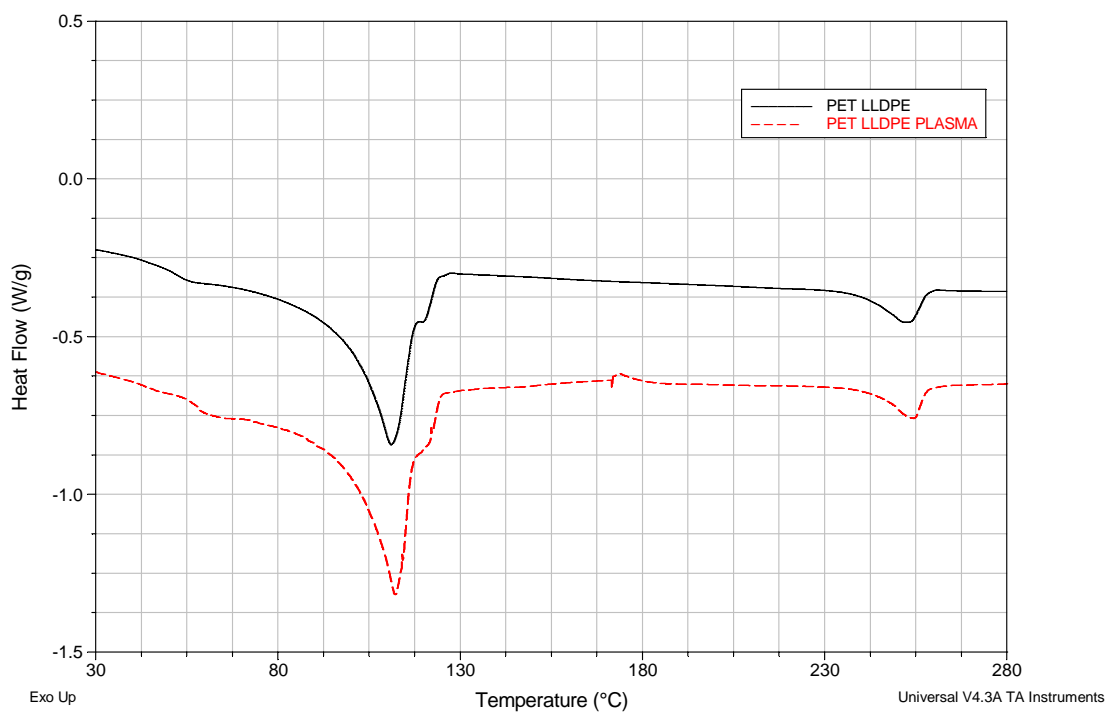
6.1.1 Analisi termiche

Il principio di base di queste tecniche è di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata e confrontarlo con il materiale non trattato così da valutare eventuali differenze.

I risultati ottenuti sono riportati di seguito.

**Fig. 6-1** DSC PET

Il termogramma in Fig. 6-1 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 227 e i 263° C. Il calore latente di fusione misurato è di 42.82 J/g, sia per il campione non trattato (in nero), che quello trattato al plasma (in rosso).

**Fig. 6-2** DSC PET/ LLDPE

Il termogramma in Fig. 6-2 mostra due picchi esotermici di fusione sia per il campione non trattato (in nero), che per quello trattato al plasma (in rosso): il primo è compreso tra i 68 e 131° C ed il calore latente di fusione misurato è di 41.56 J/g; mentre il secondo picco è compreso tra 228 e 263 ° C ed il calore latente di fusione misurato è di 5.83 J/g.

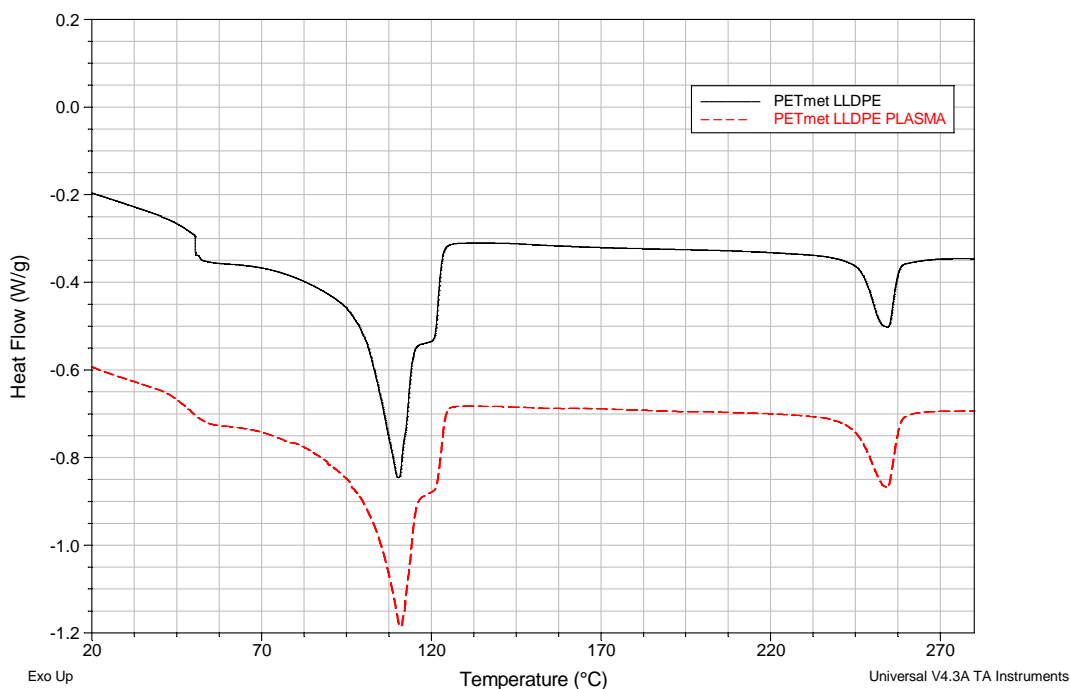


Fig. 6-3 DSC PETmet LLDPE

Il termogramma in Fig. 6-3 mostra due picchi esotermici di fusione sia per il campione non trattato (in nero), che quello trattato al plasma (in rosso): il primo è compreso tra i 68 e 131° C ed il calore latente di fusione misurato è di 58.11 J/g; mentre il secondo picco è compreso tra 228 e 263 ° C ed il calore latente di fusione misurato è di 11.90 J/g.

6.2 Proprietà barriera

La descrizione quantitativa della diffusione di gas e vapori nel tempo è stata effettuata sui materiali trattati al plasma così da confrontare la permeabilità dei materiali trattati

e non, per determinare gli effetti del trattamento sugli alimenti della trasmissione di aeriformi attraverso un imballaggio.

Il trattamento al plasma sul film polimerico viene effettuato solo su una delle due superfici del campione. Per cui, al fine di valutare eventuale differenze, il film è stato montato nella cella del permeabilmetro, una volta con la superficie trattata a monte della cella, a concentrazione più alta e, successivamente, con la superficie trattata a valle della cella, a concentrazione più bassa.

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film scelti sono ossigeno ed anidride carbonica.

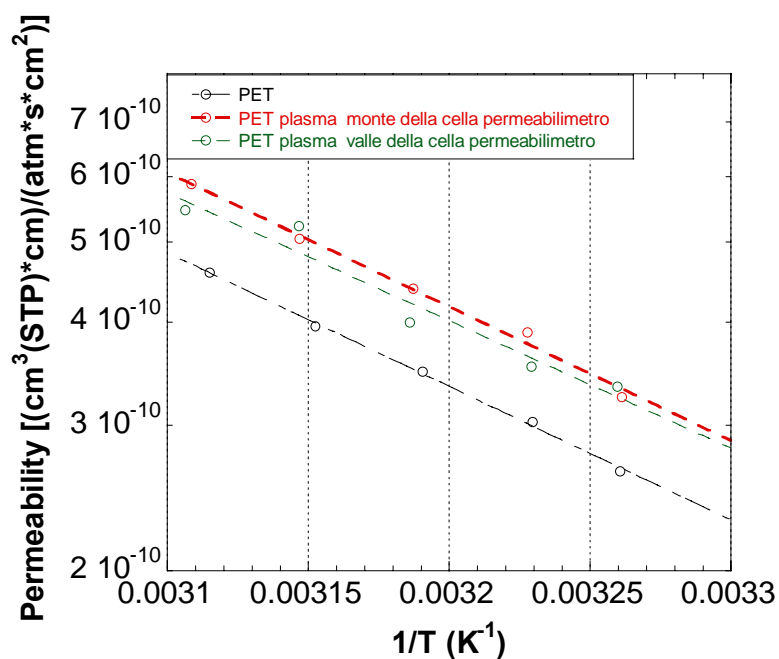


Fig. 6-4 Permeabilità a gas del PET non trattato (nero), PET plasma (rosso e verde)

In Fig. 6-4 si riportano i dati di permeabilità del PET trattato al plasma confrontato con i dati del campione non trattato; si osserva che i dati di permeabilità agli stessi valori di temperatura del PET plasma montato a monte e a valle della cella del permeabilmetro non cambiano, mentre i dati di permeabilità del campione trattato, agli stessi valori di temperatura, sono maggiori dei dati di permeabilità del campione non trattato. Le proprietà barriera del film trattato diminuiscono.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET sono riportate in Tab. 6-1, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET trattato al plasma sono riportati in Tab. 6-2 e Tab. 6-3.

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	8.1794e-10	1.0006e-09	4.2280e-09	2.6420e-10
36	1.0248e-09	1.0565e-09	5.0119e-09	3.0297e-10
40	1.0608e-09	1.2275e-09	6.3789e-09	3.4882e-10
44	1.6544e-09	1.3438e-09	8.9288e-09	3.9563e-10
48	1.8955e-09	1.6183e-09	1.1020e-08	4.5957e-10

Tab. 6-1 Permeabilità e diffusività a gas del PET

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	8.6596e-10	1.2638e-09	4.2352e-09	3.2466e-10
36	9.0236e-10	1.5127e-09	4.2500e-09	3.8875e-10
40	1.1493e-09	1.7560e-09	4.9667e-09	4.3928e-10
44	1.6013e-09	1.8987e-09	6.5177e-09	5.0505e-10
48	2.1259e-09	2.0628e-09	9.0566e-09	5.8789e-10

Tab. 6-2 Permeabilità e diffusività a gas del PET plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	1.1836e-09	1.4263e-09	3.6659e-09	3.3409e-10
36	1.2513e-09	1.6923e-09	3.7886e-09	3.5341e-10
40	1.6737e-09	1.9446e-09	5.4135e-09	4.0031e-10
44	1.8147e-09	2.2174e-09	7.5717e-09	5.2325e-10
48	2.2689e-09	2.4247e-09	9.3027e-09	5.4747e-10

Tab. 6-3 Permeabilità e diffusività a gas del PET plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

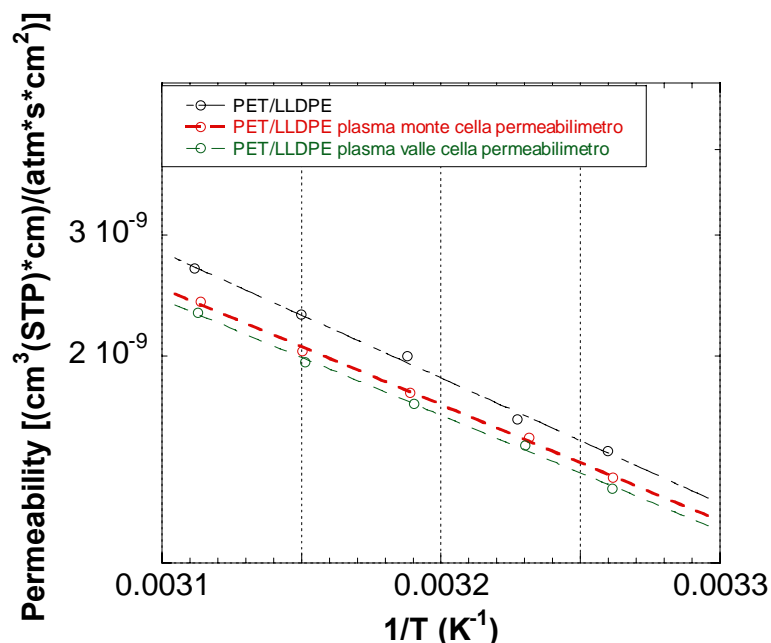


Fig. 6-5 Permeabilità a gas del PET-LLDPE non trattato (nero), PET-LLDPE plasma (rosso e verde)

In Fig. 6-5 si riportano i dati di permeabilità del PET-LLDPE trattato al plasma confrontato con i dati del non trattato; si osserva che i dati di permeabilità agli stessi valori di temperatura del PET-LLDPE plasma montato a monte e a valle della cella del permeabilmetro non cambiano, mentre i dati di permeabilità del campione trattato agli stessi valori di temperatura sono minori dei dati del campione non trattato. Le proprietà barriera del film trattato aumentano.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET-LLDPE sono riportate in Tab. 6-4, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET-LLDPE trattato al plasma sono riportati in Tab. 6-5 e Tab. 6-6.

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	3.0673e-08	7.1890e-09	1.0061e-07	1.4539e-09
36	3.5482e-08	7.9765e-09	1.3950e-07	1.6192e-09
40	4.4430e-08	9.0317e-09	1.4296e-07	1.9985e-09
44	5.8034e-08	9.9654e-09	1.7866e-07	2.2973e-09
48	7.0182e-08	1.0859e-08	2.1872e-07	2.6798e-09

Tab. 6-4 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	2.4020e-08	6.4113e-09	7.1586e-08	1.3306e-09
36	2.8253e-08	7.1209e-09	9.6087e-08	1.5202e-09
40	3.7779e-08	7.9342e-09	1.1001e-07	1.7696e-09
44	4.7936e-08	8.6596e-09	1.4041e-07	2.0358e-09
48	6.0543e-08	1.0339e-08	1.7213e-07	2.3978e-09

Tab. 6-5 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	2.4135e-08	6.1152e-09	6.8510e-08	1.2804e-09
36	2.9821e-08	6.8543e-09	8.7821e-08	1.4824e-09
40	3.6774e-08	7.8921e-09	1.1853e-07	1.7055e-09
44	4.6872e-08	8.9653e-09	1.6805e-07	1.9597e-09
48	5.9346e-08	1.0337e-08	1.7302e-07	2.3098e-09

Tab. 6-6 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE plasma montato a valle della cella del permeabilmetro

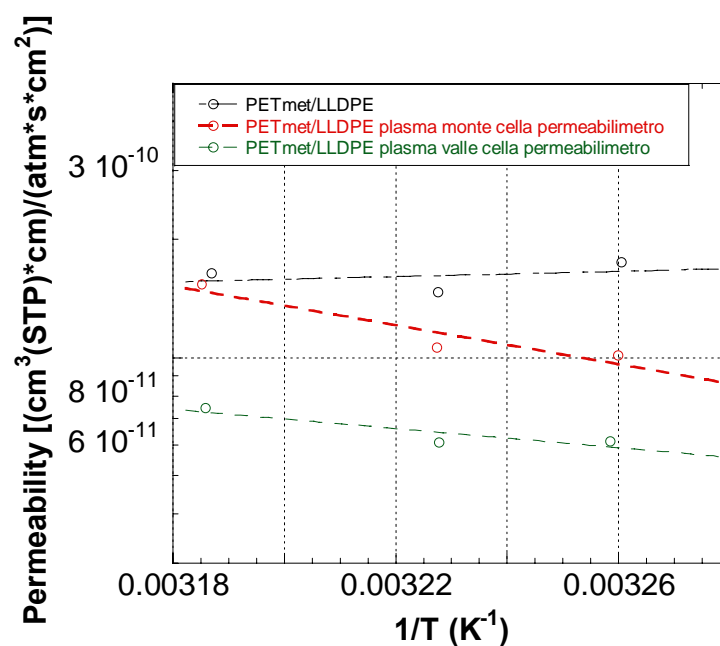


Fig. 6-6 Permeabilità a gas del PETmet-LLDPE non trattato (nero), PETmet-LLDPE plasma (rosso e verde)

In Fig. 6-6 si riportano i dati di permeabilità del PETmet-LLDPE trattato al plasma confrontato con i dati del non trattato; si osserva che i dati di permeabilità agli stessi

valori di temperatura del PETmet-LLDPE plasma montato a monte e a valle della cella sono minori dei dati del campione non trattato.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	6.1650e-09	1.5174e-10	2.1780e-08	1.8211e-10
36	9.4543e-09	1.2688e-10	2.3958e-08	2.3876e-10
40	9.1626e-09	1.4744e-10	2.7158e-08	2.7009e-10

Tab. 6-7 Permeabilità e diffusività a gas del PETmet-LLDPE

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	5.2511e-09	6.2689e-09	1.5892e-08	1.0130e-10
36	5.9762e-09	6.3842e-09	1.9024e-08	1.0609e-10
40	6.3358e-09	6.6698e-09	2.4181e-08	1.5362e-10

Tab. 6-8 Permeabilità e diffusività a gas del PETmet-LLDPE plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	6.6923e-09	1.8612e-10	1.5087e-08	6.1319e-11
36	6.8875e-09	2.1246e-10	2.2296e-08	6.0809e-11
40	7.1081e-09	2.4819e-10	3.6319e-08	7.4526e-11

Tab. 6-9 Permeabilità e diffusività a gas del PETmet-LLDPE plasma montato a valle della cella del permeabilmetro

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PETmet-LLDPE sono riportate in Tab. 6-7, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PETmet-LLDPE trattato al plasma sono riportati in Tab. 6-8 e Tab. 6-9.

6.2.1 Prove di assorbimento al vapor d'acqua

Le prove di assorbimento al vapor d'acqua sono state effettuate su ciascun materiale trattato al plasma, a diversi valori di temperatura ed impostando diverse condizioni di attività del vapor d'acqua, così da valutare la solubilità di ciascun materiale commerciale. I risultati sono stati confrontati con quelli relativi al campione non

trattato. In Fig. 6-7 si riporta l'isoterma di assorbimento del PET e del PET plasma (rosso).

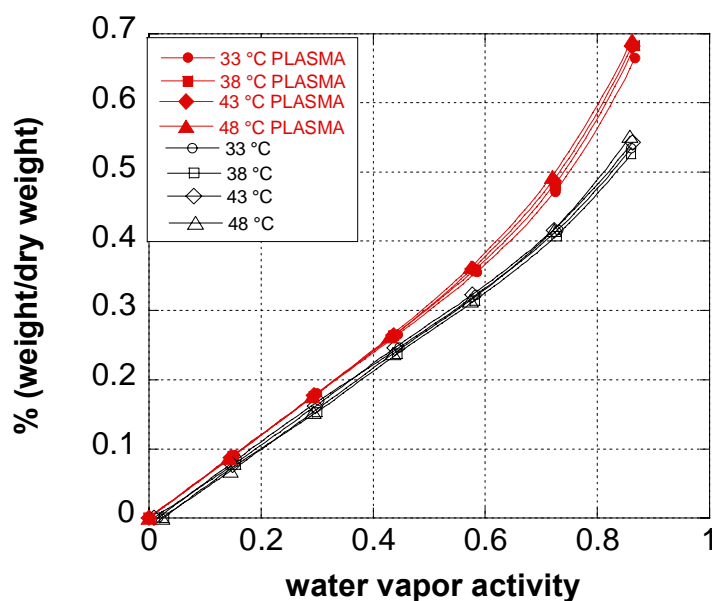


Fig. 6-7 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PET

Al crescere della temperatura, la solubilità del film trattato e non, rimane pressoché costante. Si osserva tuttavia che il campione trattato presenta valori di solubilità maggiori rispetto al non trattato; queste differenze sono più evidenti ad alte attività.

In Fig. 6-8 si riporta l'isoterma di assorbimento del PET-LLDPE e del PET-LLDPE plasma (rosso).

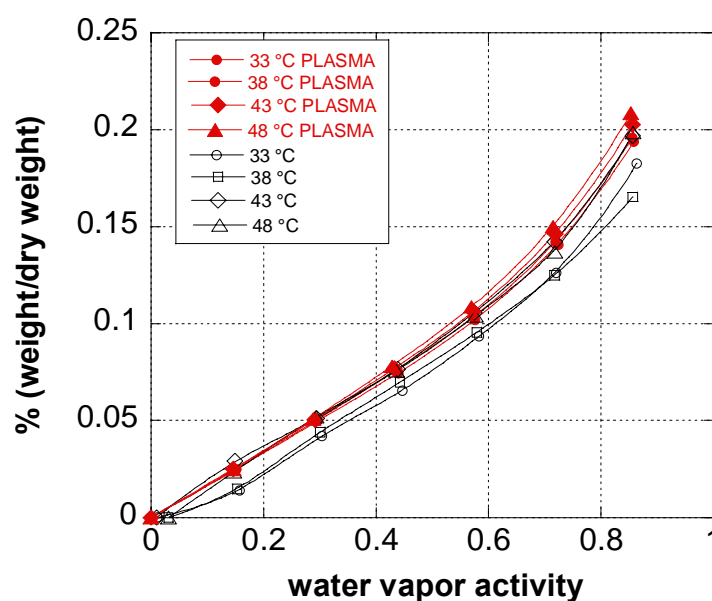


Fig. 6-8 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PET-LLDPE

Al crescere della temperatura, la solubilità del film trattato e non cresce, sebbene i valori del non trattato e del trattato non mostrino sostanziali differenze, soprattutto per le basse attività.

In Fig. 6-9 si riporta l'isoterma di assorbimento del PETmet-LLDPE e del PETmet-LLDPE plasma (rosso).

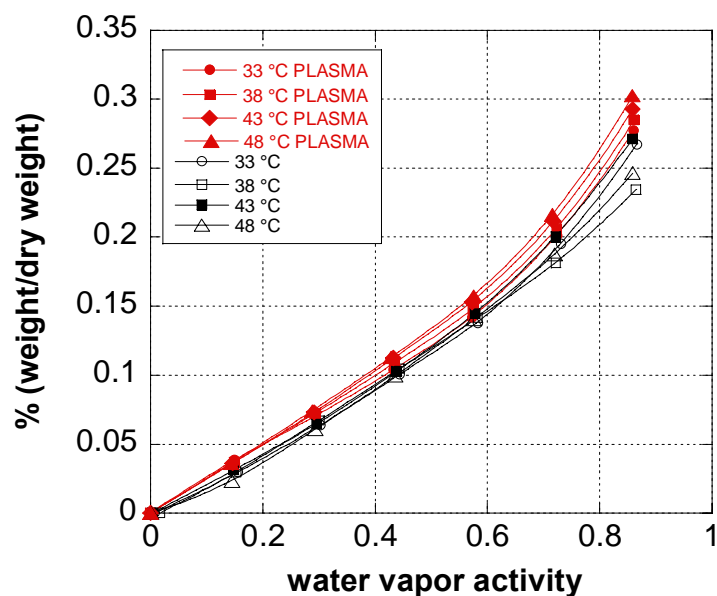


Fig. 6-9 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PETmet-LLDPE

Al crescere della temperatura, la solubilità del film trattato e non cresce, sebbene i valori del non trattato e del trattato non mostrino sostanziali differenze, soprattutto per le basse attività.

Capitolo VII

Materiali commerciali biodegradabili trattati al plasma

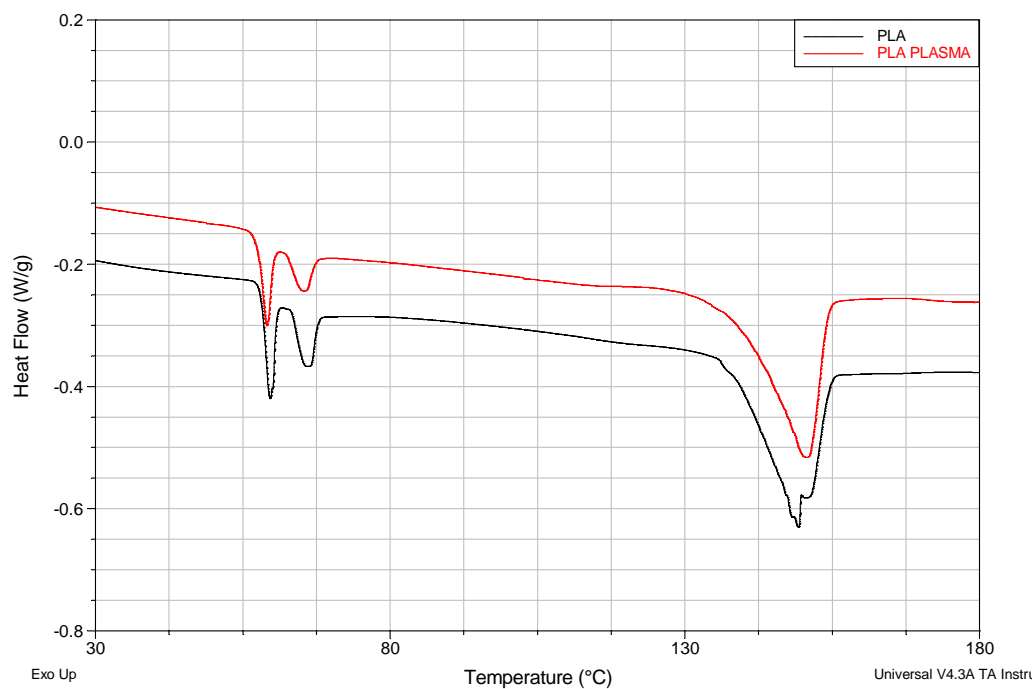
In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali biodegradabili trattati al plasma e confrontati con i film non trattati (rif. Capitolo I).

7.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali biodegradabili trattati al cold plasma

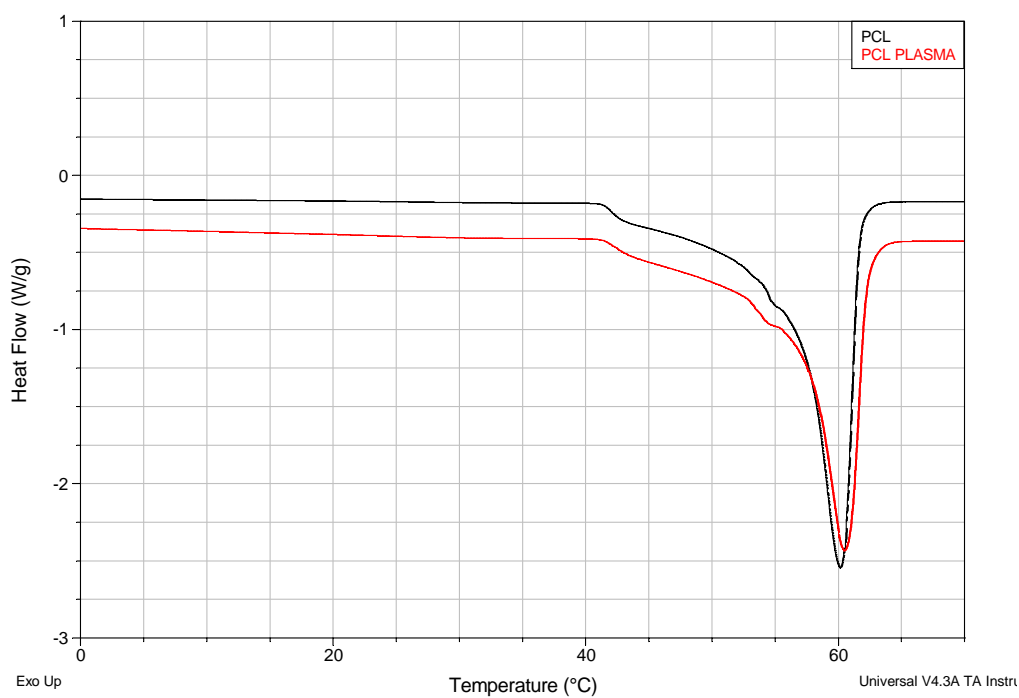
Alcuni dei film polimerici commerciali biodegradabili elencati nel Capitolo I sono stati trattati al cold plasma nelle condizioni di 30 °C, per 5 minuti ad una potenza di 30 W.

7.1.1 Analisi termiche

Le analisi termiche sono state condotte con DSC Q 1000 della TA Instruments (rif. paragrafo 3.3).

**Fig. 7-1 DSC PLA**

Il termogramma in Fig. 7-1 mostra, sia per il campione non trattato (nero), che per quello trattato al plasma (rosso), un picco esotermico di fusione compreso tra i 125 e i 162 °C; il calore latente di fusione misurato è di 16.74 J/g. Inoltre sono presenti due picchi di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C.

**Fig. 7-2 DSC PCL**

Il termogramma in Fig. 7-2 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 36 e i 66 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 78.02 J/g, sia per il campione trattato al plasma che per il film non trattato.

7.2 Proprietà barriera

Il trattamento al plasma sul film polimerico viene effettuato solo su una delle due superfici del campione. Per cui, al fine di valutare eventuale differenze, il film è stato montato nella cella del permeabilmetro, una volta con la superficie trattata a monte della cella, a concentrazione più alta e, successivamente, con la superficie trattata a valle della cella, a concentrazione più bassa.

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film scelti sono ossigeno ed anidride carbonica.

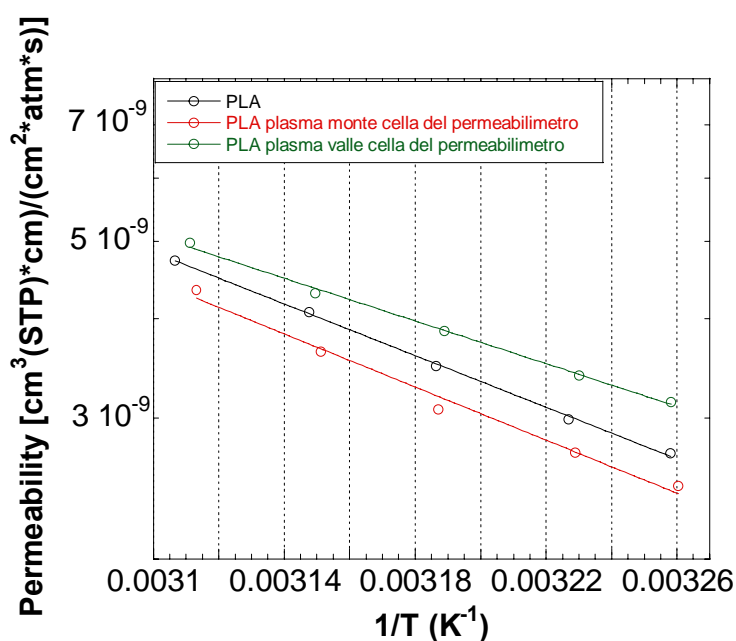


Fig. 7-3 Permeabilità a gas del PLA non trattato (nero), PLA plasma (rosso e verde)

In Fig. 7-3 si riportano i dati di permeabilità del PLA trattato al plasma confrontato con i dati del non trattato; si osserva che il campione trattato al plasma montato a monte presenta valori di permeabilità più bassi del non trattato, mentre la permeabilità del campione trattato al plasma montato a valle si posiziona a valori più alti rispetto al non trattato.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PLA sono riportate in Tab. 7-1, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PLA trattato al plasma sono riportati in Tab. 7-2 e Tab. 7-3.

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	7.3100e-09	1.0824e-08	5.1000e-08	2.7132e-09
36	8.6200e-09	1.2270e-08	5.5200e-08	2.9938e-09
40	1.0960e-08	1.3536e-08	7.8900e-08	3.4906e-09
44	1.4440e-08	1.6026e-08	9.9100e-08	4.0783e-09
48	2.0120e-08	1.8161e-08	1.2300e-07	4.6438e-09

Tab. 7-1 Permeabilità e diffusività a gas del PLA

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	6.2724e-09	9.3890e-09	3.7119e-08	2.4696e-09
36	7.1475e-09	1.0223e-08	4.2884e-08	2.7187e-09
40	8.3864e-09	1.1647e-08	4.9762e-08	3.0789e-09
44	1.2630e-08	1.4217e-08	6.3823e-08	3.6396e-09
48	1.6661e-08	1.6572e-08	8.5112e-08	4.3492e-09

Tab. 7-2 Permeabilità e diffusività a gas del PLA plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	5.7341e-09	9.3458e-09	3.7119e-08	2.4696e-09
36	6.6765e-09	1.0171e-08	4.2884e-08	2.7187e-09
40	9.1189e-09	1.1476e-08	4.9762e-08	3.0789e-09
44	1.1429e-08	1.3567e-08	6.3823e-08	3.6396e-09
48	1.5902e-08	1.5962e-08	8.5112e-08	4.3492e-09

Tab. 7-3 Permeabilità e diffusività a gas del PLA plasma montato a valle della cella del permeabilmetro

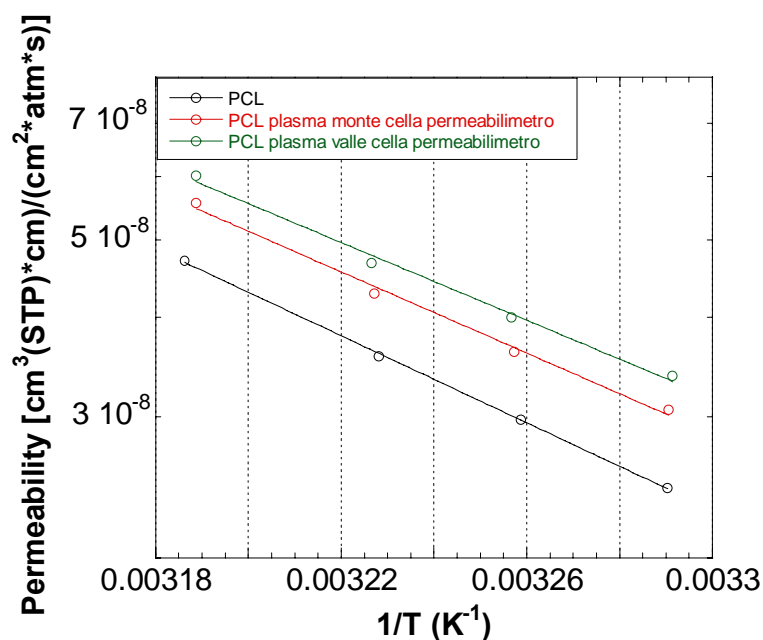


Fig. 7-4 Permeabilità a gas del PCL non trattato (nero), PCL plasma (rosso e verde)

In Fig. 7-4 si riportano i dati di permeabilità del PCL trattato al plasma confrontato con i dati del non trattato; si osserva che i dati di permeabilità, agli stessi valori di temperatura, del PCL plasma montato a monte e a valle della cella del permeabilmetro non cambiano sostanzialmente, mentre i dati di permeabilità del campione trattato agli stessi valori di temperatura, sono maggiori dei dati di permeabilità del campione non trattato; le proprietà barriera del film trattato diminuiscono.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PCL sono riportate in Tab. 7-4, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PCL trattato al plasma sono riportati in Tab. 7-5 e Tab. 7-6.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.8100e-07	3.2019e-07	8.3500e-07	2.4459e-08
33	4.7800e-07	3.7294e-07	8.6200e-07	2.9838e-08
36	6.6100e-07	4.3345e-07	9.3000e-07	3.5992e-08
40	7.6700e-07	5.4239e-07	1.0800e-06	4.5364e-08

Tab. 7-4 Permeabilità e diffusività a gas del PCL

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.5827e-07	2.8238e-07	1.0777e-06	3.0655e-08
33	3.6825e-07	3.2204e-07	1.3931e-06	3.6249e-08
36	4.1404e-07	3.7695e-07	1.5649e-06	4.2860e-08
40	6.1682e-07	4.6280e-07	1.6293e-06	5.5659e-08

Tab. 7-5 Permeabilità e diffusività a gas del PCL plasma montato a monte della cella del permeabilmetro

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.5728e-07	3.0502e-07	1.2266e-06	3.3808e-08
33	4.3037e-07	3.5042e-07	1.7497e-06	3.9948e-08
36	5.7487e-07	4.0068e-07	1.8682e-06	4.6752e-08
40	6.8898e-07	5.0247e-07	2.1303e-06	6.0226e-08

Tab. 7-6 Permeabilità e diffusività a gas del PCL plasma montato a valle della cella del permeabilmetro

Capitolo VIII

Materiali commerciali trattati all'alta pressione

In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali trattati ad alta pressione.

8.1 Caratterizzazione film polimerici commerciali trattati all'alta pressione

Alcuni dei film polimerici commerciali elencati nel Capitolo I sono stati trattati ad alta pressione (700 MPa) a temperatura ambiente (30 – 40 °C, pastorizzazione) ed alta temperatura (90 – 110 °C, sterilizzazione).

Il trattamento ad alta pressione (sia pastorizzazione che sterilizzazione) sui film polimerici oggetto di analisi è stato effettuato presso i laboratori dell'Università di Wageningen in Olanda, in un'autoclave, dove il film polimerico subisce una pressione idrostatica uniforme.

I risultati ottenuti con il trattamento ad alta pressione sono stati confrontati con quelli relativi a film non trattati, al fine di valutare le eventuali differenze.

Purtroppo, uno dei campioni oggetto di analisi, il PETmet-LLDPE, essendo un campione metallizzato, durante il trattamento ad alta pressione si è delaminato a causa di forze di trazione che si generano durante il trattamento ad alta pressione.

8.1.1 Analisi termiche

Il principio di base di queste tecniche è di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata e confrontandolo con il materiale non trattato così da valutare eventuali differenze.

I risultati ottenuti sono riportati di seguito.

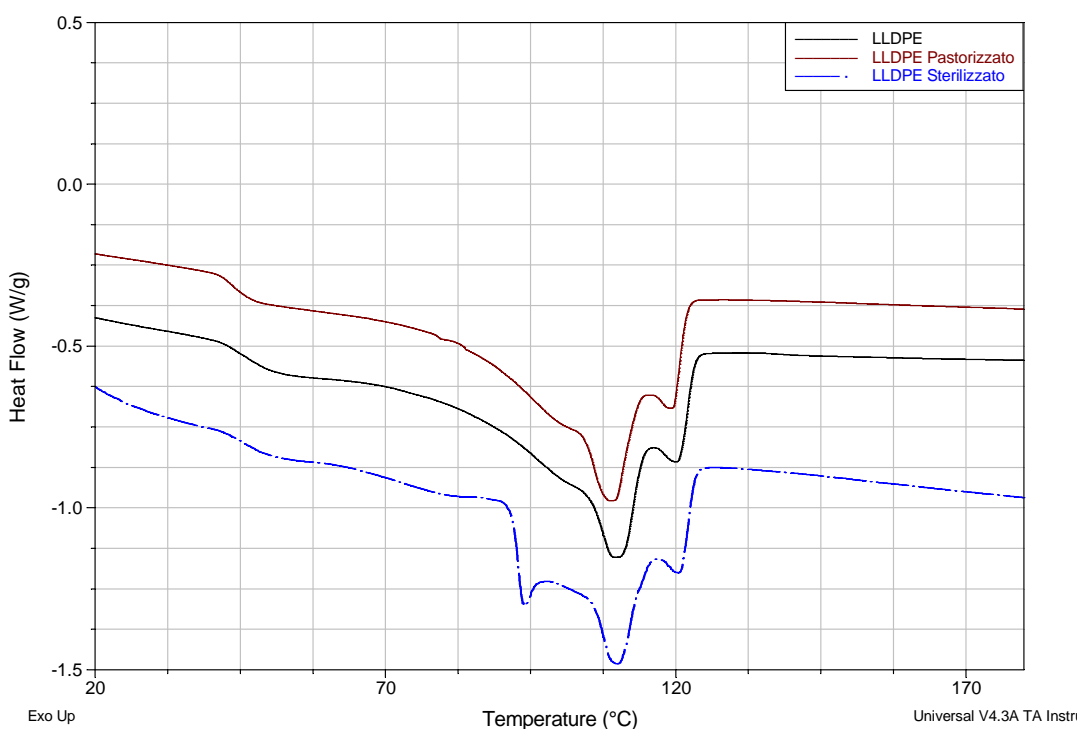
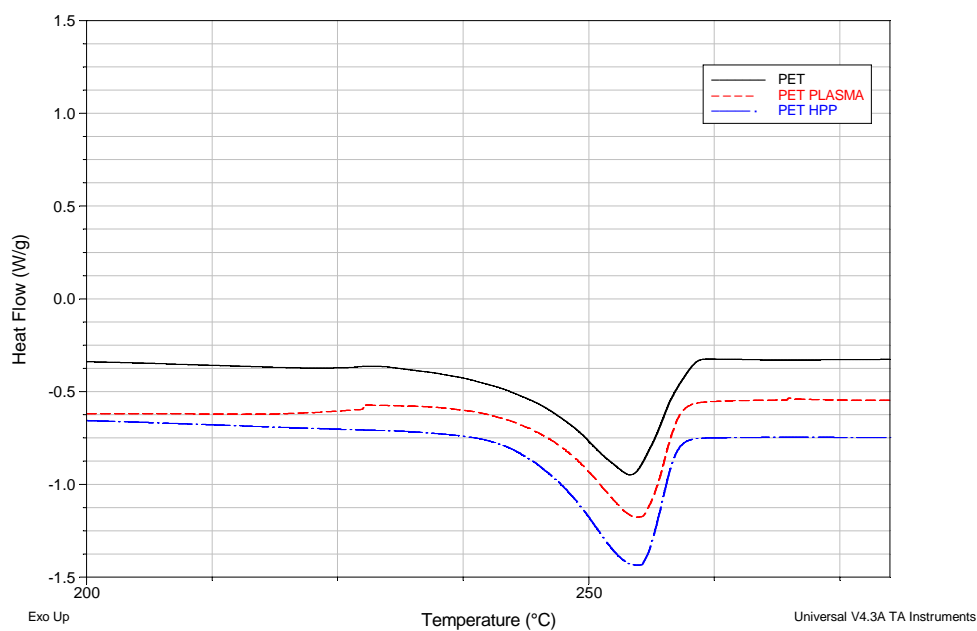
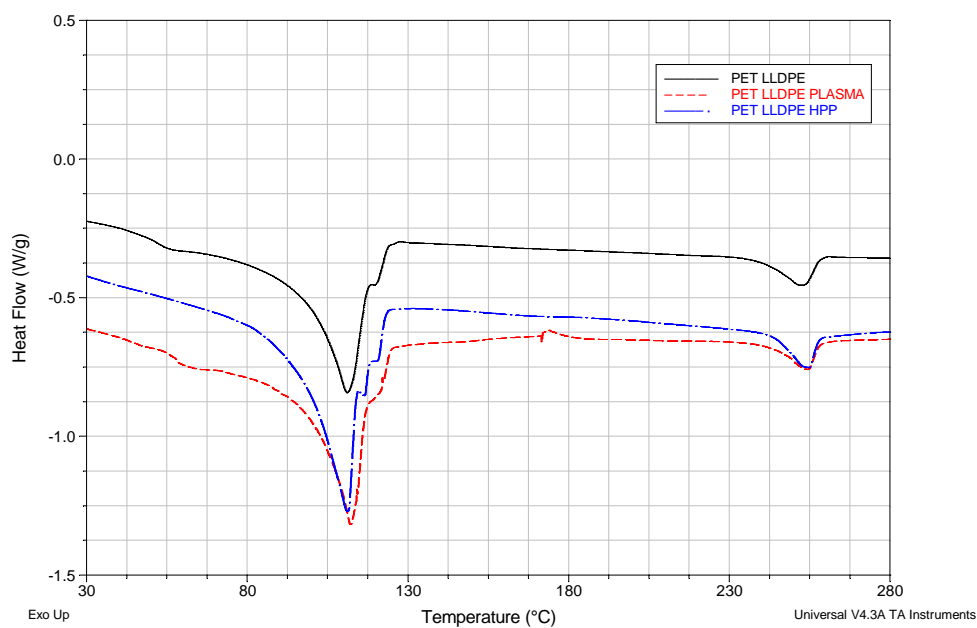


Fig. 8-1 DSC LLDPE

Il termogramma in Fig. 8-1 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 62 e i 128 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 82.27 J/g, sia per il campione non trattato (nero) che per il campione trattato a bassa temperatura (marrone); mentre il campione trattato ad alta pressione ed alta temperatura (blu) mostra un picco di fusione slargato che mostra un picchetto definito tra i 80 e i 100 °C.

**Fig. 8-2** DSC PET

Il termogramma in Fig. 8-2 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 227 e i 263 °C; il calore latente di fusione misurato è di 42.82 J/g per il campione non trattato (nero), per il campione trattato ad alta pressione ed alta temperatura (90-110 °C, blu) e per il campione trattato al plasma (rosso) (si osserva che questo film di materiale non è stato pastorizzato).

**Fig. 8-3** DSC PET/LLDPE

Il termogramma in Fig. 8-3 mostra due picchi esotermici di fusione sia per il campione non trattato (nero), che quello trattato al plasma (rosso): il primo è compreso tra i 68 e 131° C ed il calore latente di fusione misurato è di 41.56 J/g, mentre il secondo picco è compreso tra 228 e 263 ° C ed il calore latente di fusione misurato è di 5.83 J/g.

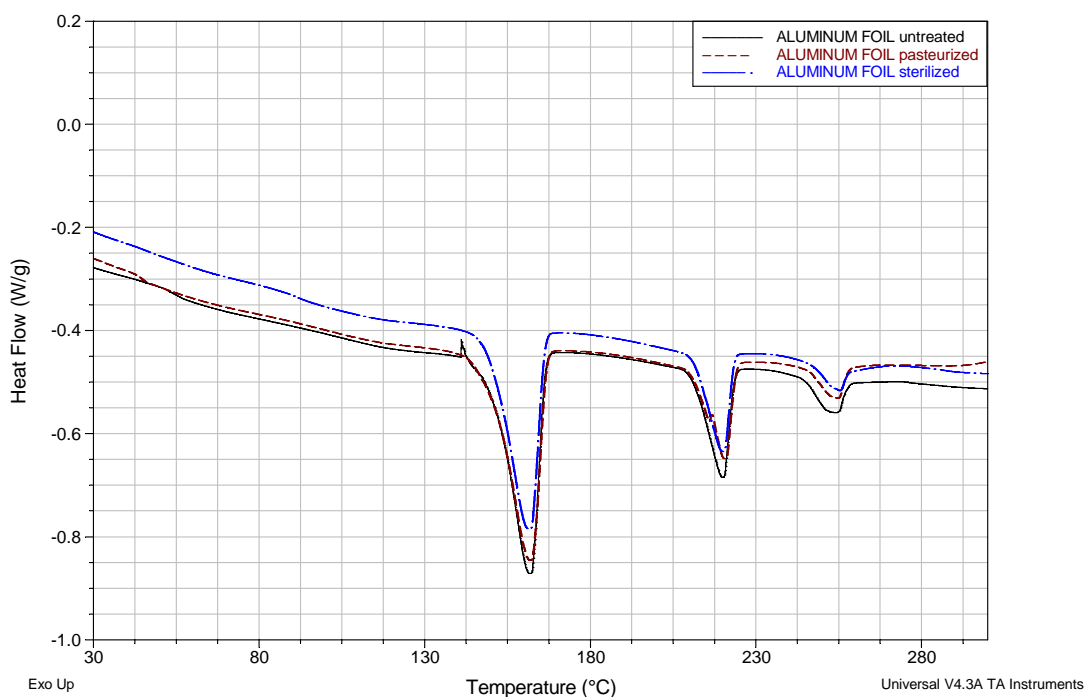


Fig. 8-4 DSC PET/PA/Aluminum foil/LLDPE

Il termogramma in Fig. 4-5 mostra tre picchi esotermici di fusione per il campione non trattato (nero), per il campione sterilizzato (blu) e per il campione pastorizzato (marrone): il primo picco è compreso tra i 138 e 177 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 26.41 J/g, il secondo picco è compreso tra 203 e 230 °C ed il calore latente di fusione misurato 9.80 J/g, mentre il terzo picco è compreso tra 243 e 264 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 3.61 J/g.

8.2 Proprietà barriera

La descrizione quantitativa della diffusione nel tempo di gas e vapori è stata effettuata sulle confezioni di materiale trattate ad alta pressione, sia alla temperatura di 30 – 40 °C, che alla temperatura di 90 – 110 °C, così da confrontare la permeabilità delle

confezioni trattate con i film trattati e i film tal quali. Le confezioni di materiale contenevano carote solide, pure di carote e succo di carote.

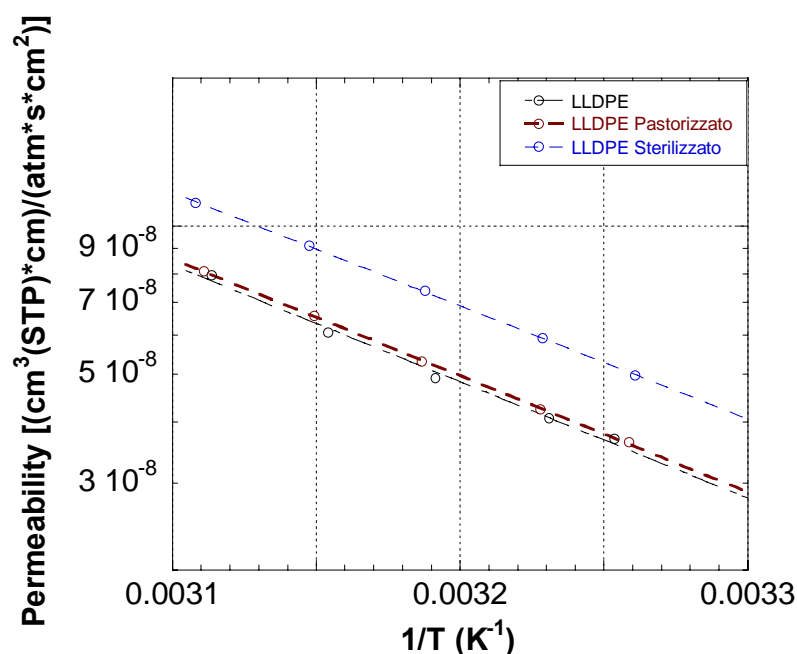


Fig. 8-5 Permeabilità all'ossigeno del LLDPE non trattato (nero), LLDPE sterilizzato (blu), LLDPE pastorizzato (marrone)

In Fig. 8-5 si riportano i dati di permeabilità del LLDPE sterilizzato e pastorizzato, confrontato con i dati del non trattato; si osserva che il trattamento ad alta pressione combinato con l'aumento di temperatura diminuisce le proprietà barriera del film trattato.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del LLDPE sono riportati in Tab. 8-1, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del LLDPE trattato sterilizzato e pastorizzato sono riportati rispettivamente in Tab. 8-2 e Tab. 8-3.

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	4.4254e-07	2.1555e-07	5.1292e-07	4.9723e-08
36	5.2955e-07	2.5058e-07	5.4825e-07	5.9212e-08
40	5.6111e-07	3.1212e-07	6.4916e-07	7.3915e-08
44	6.3324e-07	3.8123e-07	7.7235e-07	9.1244e-08
48	7.0648e-07	4.5334e-07	9.3869e-07	1.1154e-07

Tab. 8-1 Permeabilità e diffusività a gas del LLDPE

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	4.4254e-07	2.1555e-07	5.1292e-07	4.9723e-08
36	5.2955e-07	2.5058e-07	5.4825e-07	5.9212e-08
40	5.6111e-07	3.1212e-07	6.4916e-07	7.3915e-08
44	6.3324e-07	3.8123e-07	7.7235e-07	9.1244e-08
48	7.0648e-07	4.5334e-07	9.3869e-07	1.1154e-07

Tab. 8-2 Permeabilità e diffusività a gas del LLDPE sterilizzato

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	4.8526e-07	1.5529e-07	8.8727e-07	3.6382e-08
36	5.7961e-07	1.7884e-07	9.2870e-07	4.2388e-08
40	7.4492e-07	2.1746e-07	1.0324e-06	5.3069e-08
44	8.7332e-07	2.6569e-07	1.2543e-06	6.5728e-08
48	1.0200e-06	3.2151e-07	1.4464e-06	8.0974e-08

Tab. 8-3 Permeabilità e diffusività a gas del LLDPE pastorizzato

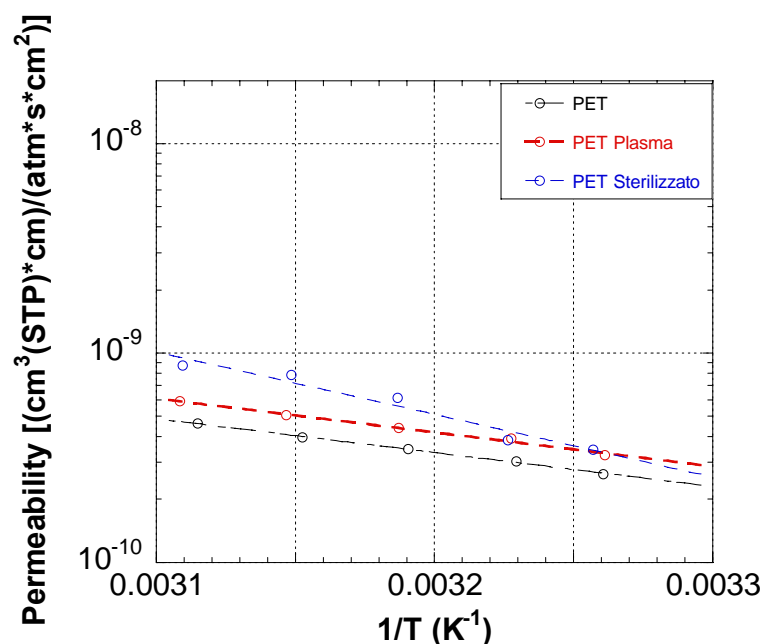


Fig. 8-6 Permeabilità all'ossigeno del PET non trattato (nero), PET plasma (rosso) e PET sterilizzato (blu)

In Fig. 8-6 si riportano i dati di permeabilità del PET sterilizzato e trattato al plasma, confrontato con i dati del non trattato; si osserva che il trattamento ad alta pressione combinato con l'aumento di temperatura diminuisce le proprietà barriera del film trattato agli stessi valori di temperatura.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET sono riportati in Tab. 8-4, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET trattato al plasma e del PET sterilizzato sono riportati, rispettivamente, in Tab. 8-5 e Tab. 8-6.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	8.1794e-10	1.0006e-09	4.2280e-09	2.6420e-10
36	1.0248e-09	1.0565e-09	5.0119e-09	3.0297e-10
40	1.0608e-09	1.2275e-09	6.3789e-09	3.4882e-10
44	1.6544e-09	1.3438e-09	8.9288e-09	3.9563e-10
48	1.8955e-09	1.6183e-09	1.1020e-08	4.5957e-10

Tab. 8-4 Permeabilità e diffusività a gas del PET

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	8.6596e-10	1.2638e-09	4.2352e-09	3.2466e-10
36	9.0236e-10	1.5127e-09	4.2500e-09	3.8875e-10
40	1.1493e-09	1.7560e-09	4.9667e-09	4.3928e-10
44	1.6013e-09	1.8987e-09	6.5177e-09	5.0505e-10
48	2.1259e-09	2.0628e-09	9.0566e-09	5.8789e-10

Tab. 8-5 Permeabilità e diffusività a gas del PET plasma

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	8.9950e-10	2.7667e-09	3.4295e-09	3.4609e-10
36	9.9777e-10	3.0839e-09	3.9693e-09	3.8497e-10
40	1.2572e-09	3.5187e-09	5.7548e-09	6.0874e-10
44	1.7331e-09	4.0057e-09	1.0625e-08	7.8758e-10
48	2.2011e-09	4.3485e-09	1.8035e-08	8.7209e-10

Tab. 8-6 Permeabilità e diffusività a gas del PET sterilizzato

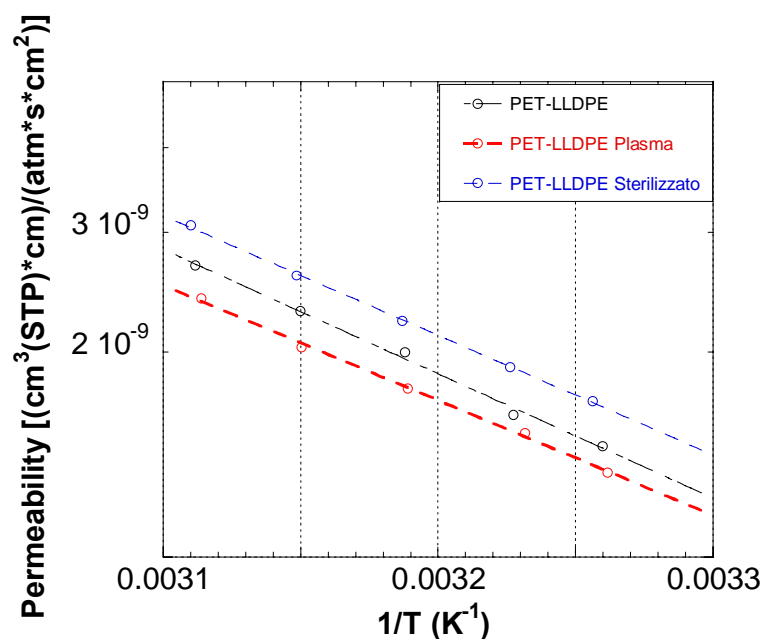


Fig. 8-7 Permeabilità all'ossigeno del PET-LLDPE non trattato (nero), PET-LLDPE sterilizzato (blu), PET-LLDPE plasma (rosso)

In Fig. 8-7 si riportano i dati di permeabilità del bistrato PET-LLDPE sterilizzato e trattato al plasma, confrontato con i dati del non trattato; si osserva che il trattamento ad alta pressione combinato con l'aumento di temperatura diminuisce le proprietà barriera del film trattato, mentre il trattamento al plasma diminuisce, sebbene di poco, la permeabilità all'ossigeno del PET-LLDPE.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET-LLDPE sono riportati in Tab. 8-7, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET-LLDPE trattato al plasma e del PET-LLDPE sterilizzato sono riportati, rispettivamente, in Tab. 8-8 e Tab. 8-9.

T	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	3.0673e-08	7.1890e-09	1.0061e-07	1.4539e-09
36	3.5482e-08	7.9765e-09	1.3950e-07	1.6192e-09
40	4.4430e-08	9.0317e-09	1.4296e-07	1.9985e-09
44	5.8034e-08	9.9654e-09	1.7866e-07	2.2973e-09
48	7.0182e-08	1.0859e-08	2.1872e-07	2.6798e-09

Tab. 8-7 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	2.4020e-08	6.4113e-09	7.1586e-08	1.3306e-09
36	2.8253e-08	7.1209e-09	9.6087e-08	1.5202e-09
40	3.7779e-08	7.9342e-09	1.1001e-07	1.7696e-09
44	4.7936e-08	8.6596e-09	1.4041e-07	2.0358e-09
48	6.0543e-08	1.0339e-08	1.7213e-07	2.3978e-09

Tab. 8-8 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE Plasma

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	2.2910e-08	7.5844e-09	6.8851e-08	1.6942e-09
36	2.6921e-08	8.4807e-09	7.7657e-08	1.9017e-09
40	3.3746e-08	9.7563e-09	1.2974e-07	2.2226e-09
44	4.5343e-08	1.1192e-08	1.3717e-07	2.5918e-09
48			1.7441e-07	3.0709e-09

Tab. 8-9 Permeabilità e diffusività a gas del PET-LLDPE Sterilizzato

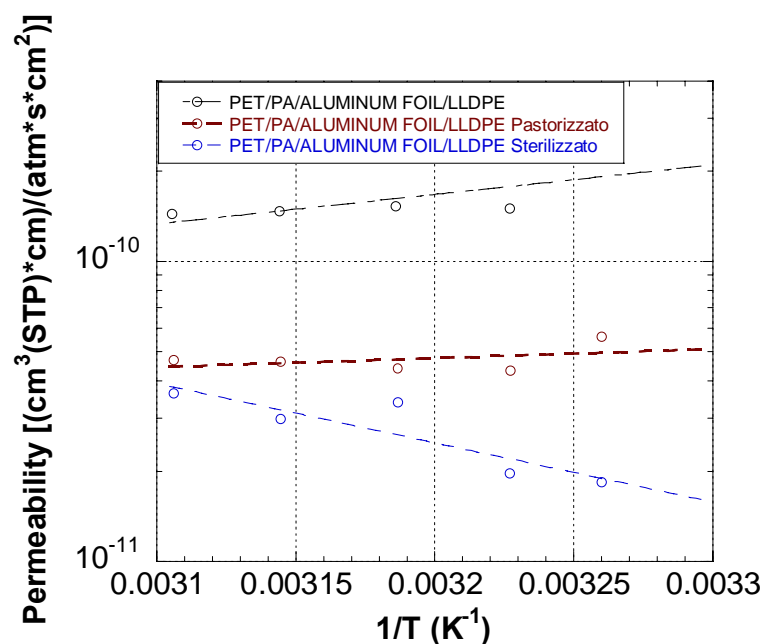


Fig. 8-8 Permeabilità all'ossigeno del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE non trattato (nero), PET/PA/Aluminum foil/LLDPE sterilizzato (blu), PET/PA/Aluminum foil/LLDPE Pastorizzato (marrone)

In Fig. 8-8 si riportano i dati di permeabilità del multistrato PET/PA/Aluminum foil/LLDPE sterilizzato e pastorizzato, confrontato con i dati del non trattato; si osserva che il trattamento ad alta pressione alta temperatura, diminuisce le proprietà barriera del film trattato, sia rispetto al non trattato che al pastorizzato.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET-LLDPE sono riportati in Tab. 8-10, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE sterilizzato e del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE pastorizzato sono riportati, rispettivamente, in Tab. 8-11 e Tab. 8-12.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	3.7832e-08	1.4186e-10	5.7435e-08	2.2534e-10
36	3.1547e-08	1.4538e-10	6.2581e-08	1.5046e-10
40	5.3158e-08	1.4725e-10	6.7958e-08	1.5310e-10
44	4.1851e-08	1.4314e-10	1.1262e-07	1.4696e-10
48	4.2649e-08	1.4147e-10	2.0130e-07	1.4403e-10

Tab. 8-10 Permeabilità e diffusività a gas del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	2.5238e-08	1.7621e-11	1.3464e-08	1.8343e-11
36	3.0552e-08	1.8312e-11	2.4408e-08	1.9686e-11
40	3.3061e-08	2.2827e-11	2.6025e-08	3.3994e-11
44	3.5178e-08	2.7908e-11	4.3966e-08	2.9876e-11
48	3.5721e-08	3.6688e-11	5.6986e-08	3.6352e-11

Tab. 8-11 Permeabilità e diffusività a gas del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE Sterilizzato

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	4.4909e-08	1.5502e-10	6.0755e-08	5.6154e-11
36	4.8211e-08	1.7149e-10	6.5084e-08	4.3213e-11
40	5.2424e-08	2.1204e-10	6.8756e-08	4.4037e-11
44	5.3687e-08	2.0845e-10	9.5599e-08	4.6227e-11
48	1.2105e-07	2.3412e-10	1.1079e-07	4.6875e-11

Tab. 8-12 Permeabilità e diffusività a gas del PET/PA/Aluminum foil/LLDPE Pastorizzato

8.2.1 Prove di assorbimento al vapor d'acqua

Le prove di assorbimento al vapor d'acqua sono state effettuate su ciascun materiale pastorizzato e sterilizzato. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi al

campione non trattato, a diversi valori di temperatura ed impostando diverse condizioni di attività del vapor d'acqua, così da valutare la solubilità di ciascun materiale commerciale.

In Fig. 8-9 si riporta l'isoterma di assorbimento del LLDPE, LLDPE pastorizzato e LLDPE sterilizzato.

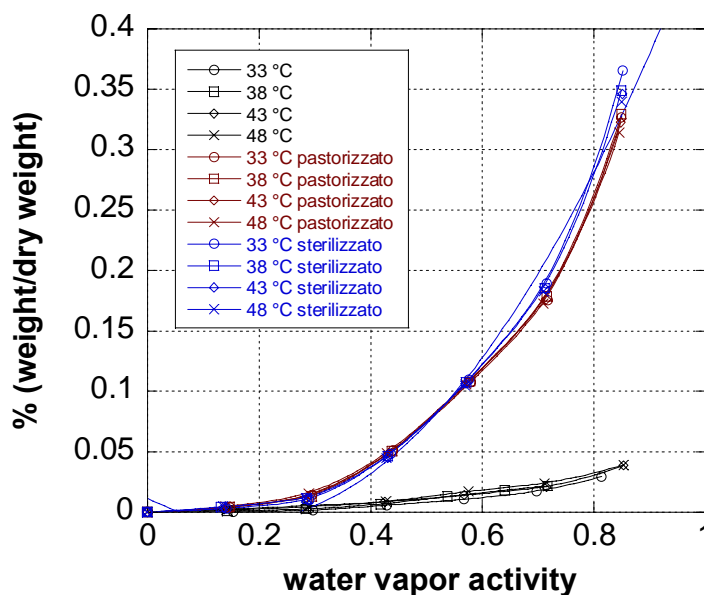


Fig. 8-9 Isoterma di assorbimento al vapor d'acqua LLDPE

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua, la solubilità del film rimane pressoché costante, mentre si osserva che il campione sterilizzato (blu) e quello pastorizzato (marrone) presentano valori maggiori di solubilità, e si differenziano poco tra loro.

In Fig. 8-10 si riporta l'isoterma di assorbimento del PET, del PET plasma (rosso) e del PET sterilizzato (blu).

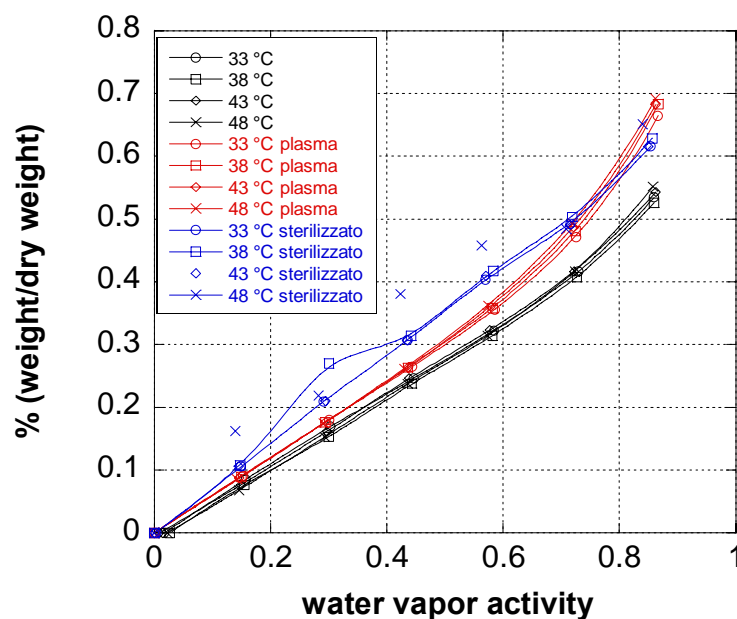


Fig. 8-10 Isoterma di assorbimento al vapor d'acqua PET

Al crescere della temperatura, la solubilità del film rimane pressoché costante, mentre si osserva che il campione trattato al plasma presenta valori leggermente maggiori di solubilità rispetto al campione non trattato; inoltre il campione sterilizzato mostra valori di solubilità maggiori sia del campione non trattato che del campione trattato al plasma.

In Fig. 8-11 si riporta l'isoterma di assorbimento del PET-LLDPE, del PET-LLDPE plasma (rosso) e del PET-LLDPE sterilizzato.

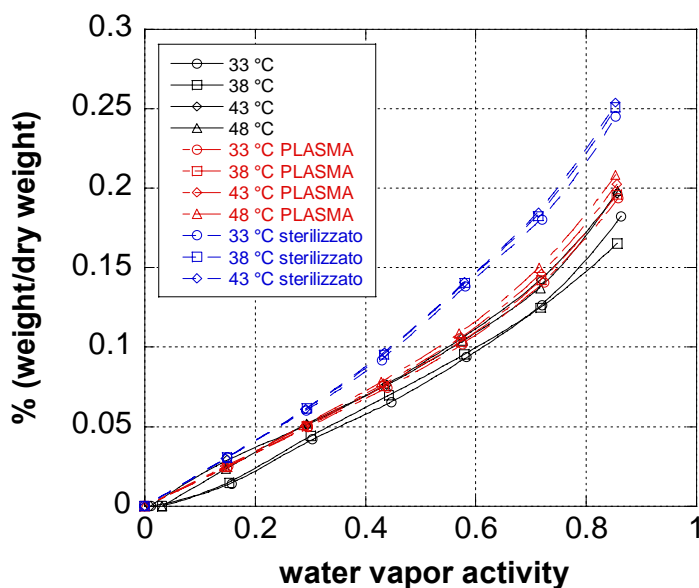


Fig. 8-11 Isoterma di assorbimento al vapor d'acqua PET-LLDPE

Al crescere della temperatura, la solubilità del film sia non trattato che dopo il trattamento al plasma, rimane pressoché costante, mentre si osserva che il campione sterilizzato presenta valori maggiori di solubilità alle stesse temperature ed attività.

Capitolo IX

Materiali commerciali biodegradabili trattati all'alta pressione

In questo capitolo sono presentati e discussi i principali risultati ottenuti dall'analisi dei diversi film commerciali biodegradabili trattati al plasma, pastorizzati e confrontati con i film non trattati.

9.1 Analisi termiche

Le analisi termiche sono state condotte con DSC Q 1000 della TA Instruments (rif. paragrafo 3.3).

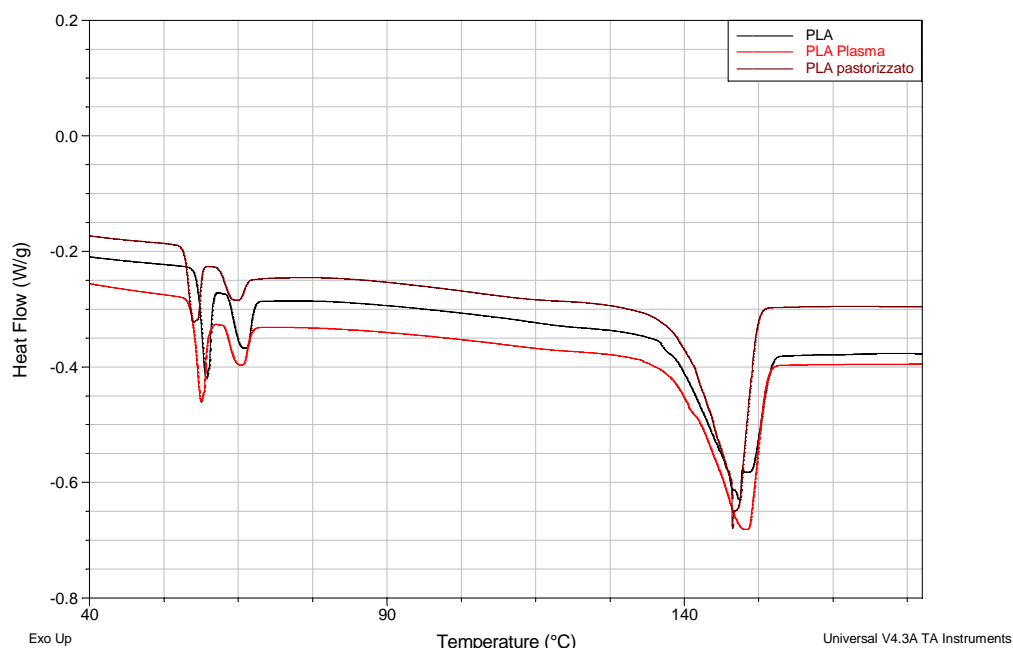


Fig. 9-1 DSC PLA

Il termogramma in Fig. 9-1 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 130 e i 162 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 16.74 J/g. Inoltre sono presenti

due picchi di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C, per il campione non trattato (nero), per quello trattato al plasma (rosso) e per il campione pastorizzato (marrone). È possibile osservare che i picchi di fusione nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C per il campione trattato ad alta pressione hanno un'intensità minore, sebbene di poco, il segnale si va ad appiattare.

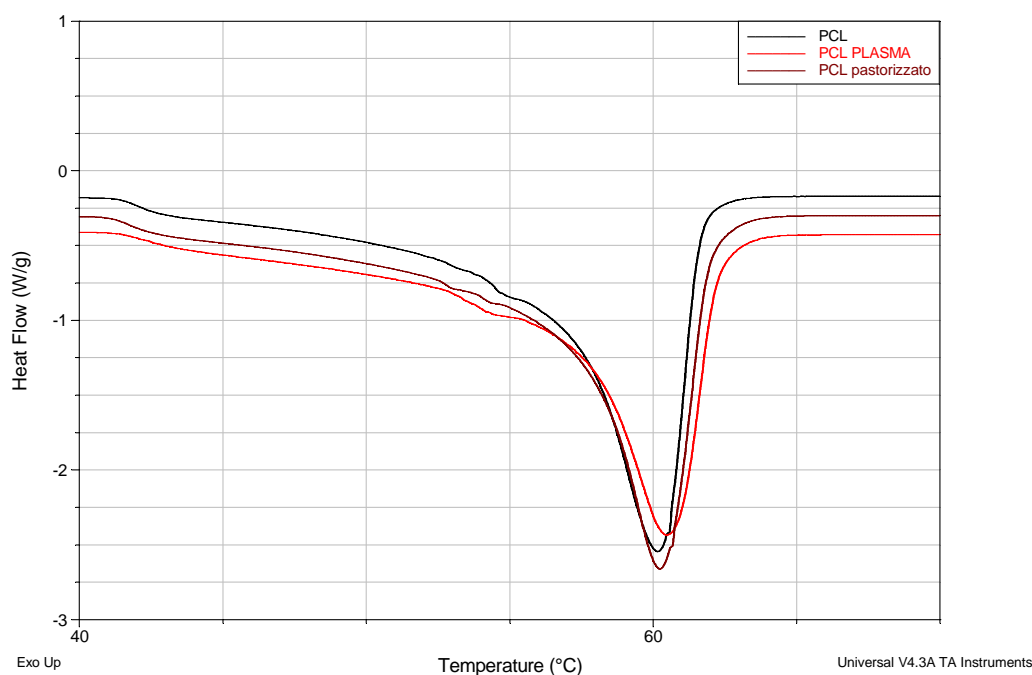


Fig. 9-2 DSC PCL

Il termogramma in Fig. 9-2 mostra un picco esotermico di fusione compreso tra i 36 e i 66 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 78.02 J/g, per il campione non trattato (nero), per il film trattato al plasma (rosso) e per il film pastorizzato (marrone).

9.2 Proprietà barriera

I film biodegradabili di PLA e PCL sono stati trattati ad alta pressione ad una temperatura compresa tra i 30 ed i 40 °C. In questo paragrafo saranno mostrati i cambiamenti delle proprietà barriera del film sia rispetto al film non trattato che rispetto al film trattato al plasma.

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film scelti sono ossigeno ed anidride carbonica.

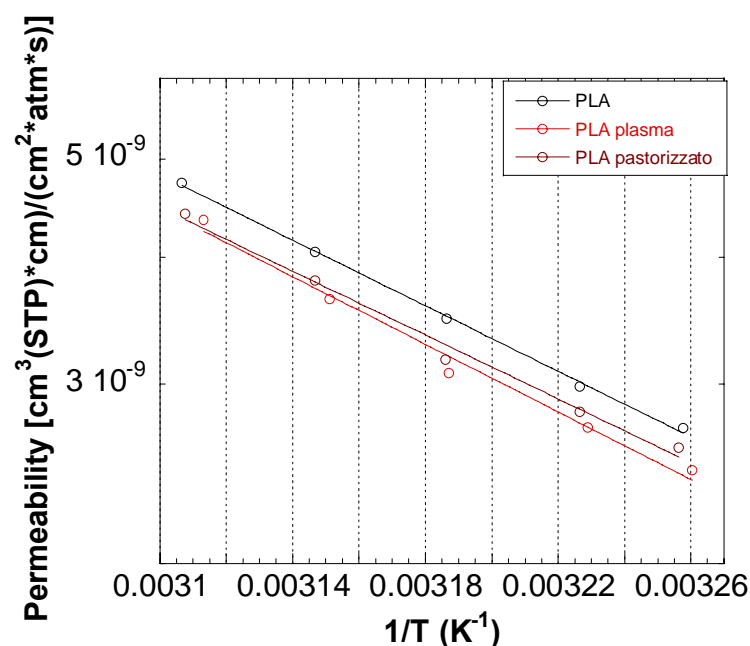


Fig. 9-3 Permeabilità all'ossigeno del PLA non trattato (nero), PLA plasma (rosso) e PLA pastorizzato (marrone)

In Fig. 9-3 si riportano i dati di permeabilità del PLA, PLA plasma (rosso), PLA pastorizzato (marrone); i film trattati al plasma e pastorizzato mostrano valori di permeabilità più bassi del film non trattato.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PLA sono riportati in Tab. 9-1, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PLA plasma e del PLA pastorizzato sono riportati, rispettivamente, in Tab. 9-2 e Tab. 9-3.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	7.3100e-09	1.0824e-08	5.1000e-08	2.7132e-09
36	8.6200e-09	1.2270e-08	5.5200e-08	2.9938e-09
40	1.0960e-08	1.3536e-08	7.8900e-08	3.4906e-09
44	1.4440e-08	1.6026e-08	9.9100e-08	4.0783e-09
48	2.0120e-08	1.8161e-08	1.2300e-07	4.6438e-09

Tab. 9-1 Permeabilità e diffusività a gas del PLA

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	6.2724e-09	9.3890e-09	5.7341e-09	9.3458e-09
36	7.1475e-09	1.0223e-08	6.6765e-09	1.0171e-08
40	8.3864e-09	1.1647e-08	9.1189e-09	1.1476e-08
44	1.2630e-08	1.4217e-08	1.1429e-08	1.3567e-08
48	1.6661e-08	1.6572e-08	1.5902e-08	1.5962e-08

Tab. 9-2 Permeabilità e diffusività a gas del PLA Plasma

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	5.4979e-09	1.1018e-08	4.0811e-08	2.5971e-09
36	6.0941e-09	1.2112e-08	4.6943e-08	2.8218e-09
40	7.1293e-09	1.3683e-08	5.6829e-08	3.1747e-09
44	9.4260e-09	1.4772e-08	8.0187e-08	3.7958e-09
48	1.1656e-08	1.8166e-08	1.0057e-07	4.4175e-09

Tab. 9-3 Permeabilità e diffusività a gas del PLA Pastorizzato

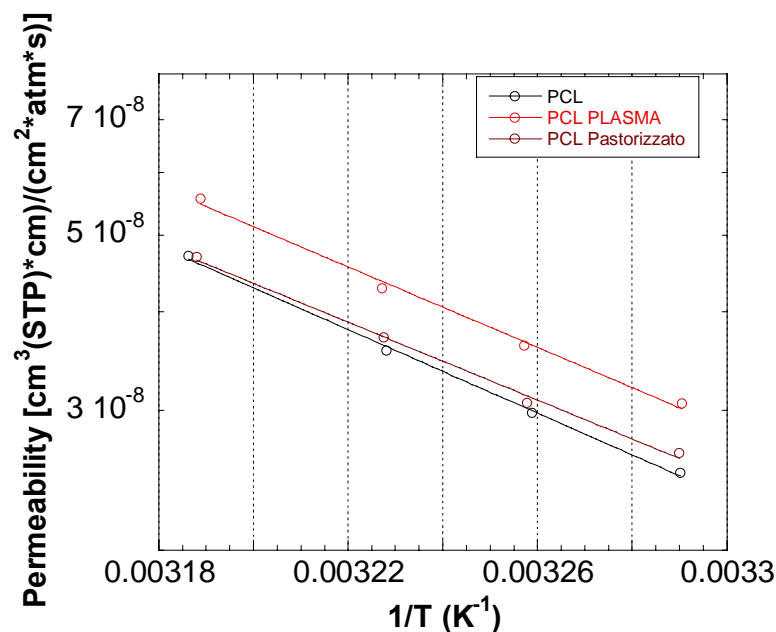


Fig. 9-4 Permeabilità all'ossigeno del PCL non trattato (nero), PCL plasma (rosso) e PCL pastorizzato (marrone)

In Fig. 9-4 si riportano i dati di permeabilità del PCL, PCL plasma (rosso), PCL pastorizzato (marrone); i film trattati al plasma e pastorizzato mostrano valori di permeabilità più alti del film non trattato.

I valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PCL sono riportati in Tab. 9-4, mentre i valori di permeabilità alle diverse temperature ed ai diversi gas del PCL plasma e del PCL pastorizzato sono riportati, rispettivamente, in Tab. 9-5 e Tab. 9-6.

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.8100e-07	3.2019e-07	8.3500e-07	2.4459e-08
33	4.7800e-07	3.7294e-07	8.6200e-07	2.9838e-08
36	6.6100e-07	4.3345e-07	9.3000e-07	3.5992e-08
40	7.6700e-07	5.4239e-07	1.0800e-06	4.5364e-08

Tab. 9-4 Permeabilità e diffusività a gas del PCL

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	1.0777e-06	3.0655e-08	3.5827e-07	2.8238e-07
33	1.3931e-06	3.6249e-08	3.6825e-07	3.2204e-07
36	1.5649e-06	4.2860e-08	4.1404e-07	3.7695e-07
40	1.6293e-06	5.5659e-08	6.1682e-07	4.6280e-07

Tab. 9-5 Permeabilità e diffusività a gas del PCL Plasma

T	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
30	3.4776e-07	3.0904e-07	5.8874e-07	2.6530e-08
33	4.1040e-07	3.4972e-07	6.9257e-07	3.0678e-08
36	5.5144e-07	3.9580e-07	7.3491e-07	3.7126e-08
40	6.4767e-07	4.6942e-07	1.5115e-06	4.6918e-08

Tab. 9-6 Permeabilità e diffusività a gas del PCL Pastorizzato

9.2.1 Prove di assorbimento al vapor d'acqua

Le prove di assorbimento al vapor d'acqua sono state effettuate sui film biodegradabili pastorizzati e confrontati con i risultati relativi al campione non trattato, a diversi valori di temperatura ed impostando diverse condizioni di attività del vapor d'acqua, così da valutare la solubilità di ciascun materiale commerciale.

In Fig. 9-5 si riporta l'isoterma di assorbimento del PLA, PLA plasma e PLA pastorizzato.

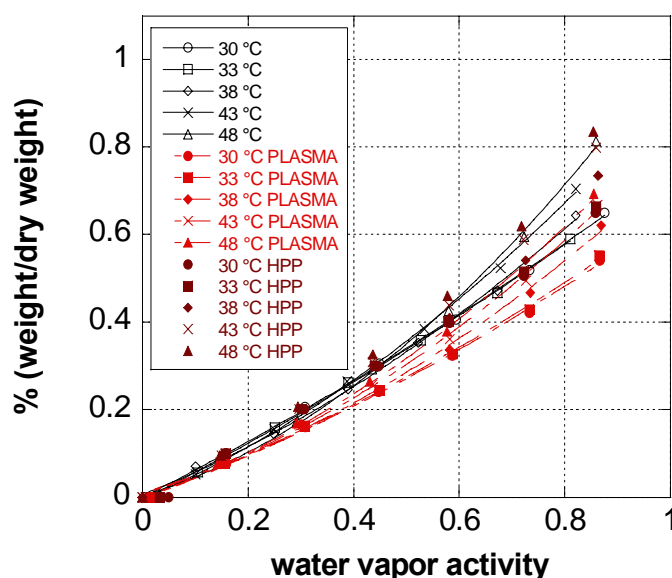


Fig. 9-5 Isoterma di assorbimento al vapor d'acqua PLA

Al crescere della temperatura, la solubilità del film rimane pressoché costante, per il PLA non trattato (nero), per il PLA plasma (rosso) e per il PLA pastorizzato (marrone).

In Fig. 9-6 si riporta l'isoterma di assorbimento del PCL, del PCL plasma (rosso) e del PCL pastorizzato (marrone).

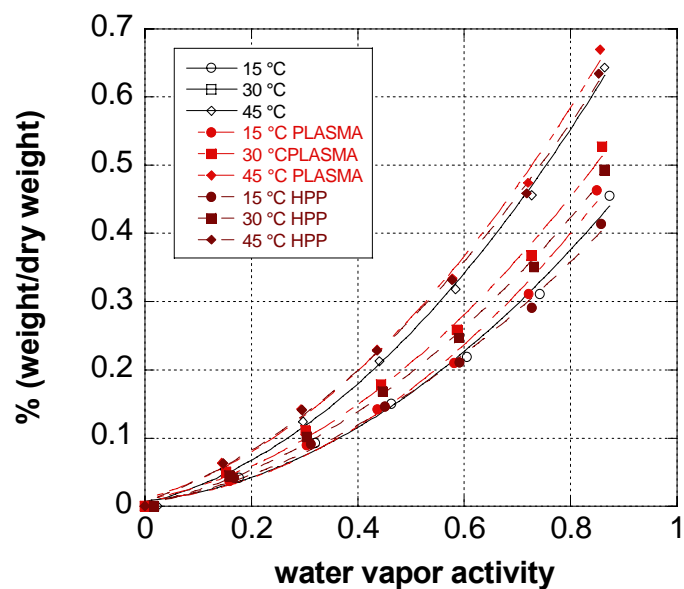


Fig. 9-6 Isotherma di assorbimento al vapor d'acqua PCL

Al crescere della temperatura e dell'attività del vapor d'acqua, la solubilità del film rimane pressoché costante, per il PCL non trattato (nero), per il PCL plasma (rosso) e per il PCL pastorizzato (marrone).

Capitolo X

Prove Ottiche

Al fine di monitorare la variazione di indice di rifrazione come parametro nell'assorbimento di un solvente in un film polimerico è stato sviluppato un rifrattometro in fibra ottica che si basa sul principio della rifrazione di Fresnel.

La discontinuità dell'indice di rifrazione all'interfaccia fibra-film genera una riflessione della potenza incidente all'interfaccia, la cui intensità è strettamente legata alla lunghezza d'onda di operazione, all'indice di rifrazione della fibra, allo spessore e all'indice di rifrazione del mezzo esterno.

In particolare si è interessati a monitorare le variazioni di indice di rifrazione del film LLDPE, all'avanzare del processo di assorbimento di un analita presente nel mezzo esterno (aria, acqua ed etanolo) a temperatura costante.

10.1 Setup sperimentale

Il design del sensore è riportato in Fig. 10-1. La sorgente del segnale ottico è costituita da un diodo laser superluminescente a larga banda (40 nm) con frequenza di 1310 nm. Il diodo laser viene alimentato mediante un alimentatore stabilizzato, prodotto dalla E-TEK, ed è controllato in corrente e temperatura; inoltre, al fine di migliorare il rapporto segnale rumore in ricezione, il laser è modulato in ampiezza a 500 Hz usando un oscillatore del lock in digitale, che provvede anche alla demodulazione sincrona dei segnali in ricezione. Per le misure in oggetto è stata settata una corrente di 140 mA e una temperatura di 25° C.

Le fibre ottiche utilizzate sono del tipo step-index monomodo, presentano un diametro complessivo di 125 μm con cladding realizzato in ossido di silicio fuso, e core con diametro di 9 μm . Un accoppiatore ottico 2x2 fornisce le connessioni necessarie tra la sorgente, la fibra ottica con l'interfaccia sensibile e due canali in ricezione: uno per un segnale riflesso all'interfaccia fibra-film, l'altro proveniente dalla sorgente e utile per ottenere misure indipendenti dalla potenza di quest'ultima.

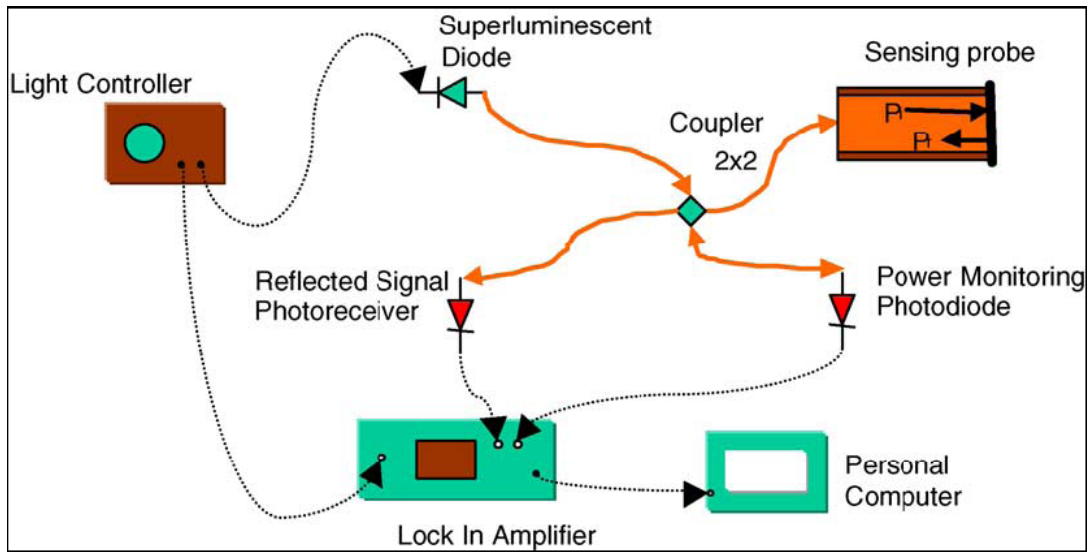


Fig. 10-1 Optoelectronic set-up

L'output del nostro sensore è proporzionale alla riflettività secondo un coefficiente α che dipenderà solo dai coefficienti di accoppiamento ottico e dal rapporto delle due resistenze di carico:

$$I = \alpha R = \alpha \frac{(r_{12} + r_{23})^2 - 4r_{12}r_{23} \sin^2(\delta)}{(1 + r_{12}r_{23})^2 - 4r_{12}r_{23} \sin^2(\delta)} \quad (10.1)$$

$$r_{12} = \frac{n_f - n}{n_f + n} \quad r_{23} = \frac{n - n_{ext}}{n + n_{ext}} \quad \delta = \frac{2\pi n d}{\lambda} \quad (10.2)$$

dove r_{12} e r_{23} sono i coefficienti di riflessione all'interfaccia fibra-polimero e polimero-soluzione, rispettivamente, mentre δ è il phase shift che il fascio di lunghezza d'onda λ subisce quando passa attraverso lo strato di polimero di spessore d e α è il fattore di accoppiamento ottico.

Nell'ipotesi che l'assorbimento dell'analita nel layer sensibile non produca significative variazioni di spessore, il che è vero finché lo si espone a bassa concentrazioni, l'espressione della riflettività può essere linearizzato rispetto all'indice di rifrazione:

$$R = R_0(d, n_0) + K(d, n_0) \cdot (n - n_0) \quad (10.3)$$

dove K tiene conto della costante dei fotodiodi e delle loro resistenze di carico, dei coefficienti di accoppiamento ottico e del guadagno del Lock in.

Dall'equazione (10.3) si ricava l'equazione che lega l'output del sensore alla variazione dell'indice di rifrazione:

$$\Delta n = K_n \cdot \Delta I \quad (10.4)$$

dove K_n contiene il fattore di accoppiamento ottico α e la sensibilità rispetto all'indice di rifrazione del film polimerico valutata a $n_0=1.5163$ e d spessore del layer sensibile.

10.2 Realizzazione del sensore

Il sensore è realizzato tagliando la fibra ottica ortogonalmente al suo asse realizzando un sottile film di materiale polimerico mediante immersione in soluzione del polimero in toluene.

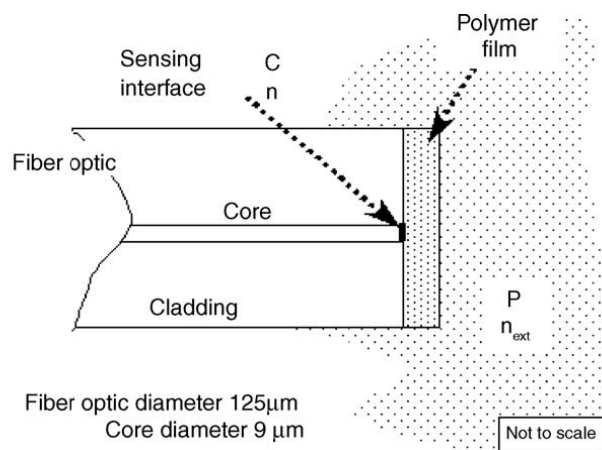


Fig. 10-2 Schema del rifrattometro con film polimerico

Gli stadi principali per la realizzazione del sensore sono:

- rimozione del coating della fibra con una stripper;

- taglio ortogonale della fibra ottenuto mediante una taglierina di precisione al fine di ottenere una superficie piana e priva di imperfezioni;
- immersione della fibra in una soluzione di LLDPE in cloroformio;
- attesa di alcuni minuti per assicurarsi che tutto il solvente residuo sia evaporato dalla struttura.

10.3 Assorbimento

Il bilancio di massa per la diffusione di un analita nel caso monodimensionale in un mezzo omogeneo è:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10.5)$$

dove C è la concentrazione di penetrante e D è il coefficiente di diffusione supposto indipendente dalla concentrazione. Questa equazione può essere risolta imponendo le opportune condizioni al contorno ed una condizione iniziale.

Nel nostro caso abbiamo trasporto di massa unidimensionale dell'analita attraverso lo strato polimerico. La concentrazione iniziale di analita nel polimero è C_0 , una interfaccia dello strato viene esposta ad un gradino di concentrazione di ampiezza C_d dell'analita nella soluzione esterna mentre l'altra faccia è a contatto con la sezione trasversale della fibra ottica e pertanto il flusso di massa viene bloccato, ovvero è nulla la derivata della concentrazione:

$$C(x, t) = C_0 \quad \text{per } t = 0 \text{ e } 0 < x < d \quad (10.6)$$

$$C(x, t) = C_d \quad \text{per } t > 0 \text{ e } x = d \quad (10.7)$$

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{per } t \geq 0 \text{ e } x = 0 \quad (10.8)$$

In queste condizioni, la distribuzione spazio-temporale della concentrazione C dell'analita all'interno dello strato è:

$$\frac{C - C_0}{C_d - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D (2n+1)^2 \pi^2 t}{4d^2}\right\} \cdot \cos \frac{(2n+1)\pi \cdot x}{2d} \quad (10.9)$$

Inoltre nell'ipotesi che ci sia proporzionalità tra l'indice di rifrazione e la densità del layer ed assumendo l'indice di rifrazione costante in tutto lo spessore d e pari al suo valore all'interfaccia fibra-film si ha:

$$I = \frac{n - n_0}{n_d - n_0} \cong \frac{C - C_0}{C_d - C_0} \quad (10.10)$$

se consideriamo l'andamento nel tempo della concentrazione all'interfaccia fibra-film ($x=0$) avremo:

$$\frac{C - C_0}{C_d - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D (2n+1)^2 \pi^2 t}{4d^2}\right\} \quad (10.11)$$

10.3.1 Valutazione dello spessore del film e dell'indice di rifrazione

La procedura di realizzazione del film non consente di avere film di spessore prestabilito, si sfrutta quindi la dipendenza della riflettività dalla lunghezza d'onda della sorgente per stimare contemporaneamente l'indice di rifrazione del film ed il suo spessore. A questo scopo, si effettua una misura della potenza riflessa dall'interfaccia tagliata della fibra prima della deposizione del film, e, dopo la deposizione, della potenza riflessa all'interfaccia fibra/film in aria e sempre alla stessa temperatura. Il rapporto tra le due potenze non dipende dalla potenza emessa dalla sorgente né dal coefficiente di accoppiamento ottico ed è pari al rapporto delle due riflettività:

$$\frac{R_{123}}{R_0} = \frac{\frac{(r_{12} + r_{23})^2 - 4 \cdot r_{12} \cdot r_{23} \cdot \sin^2(\delta)}{(1 + r_{12} \cdot r_{23})^2 - 4 \cdot r_{12} \cdot r_{23} \cdot \sin^2(\delta)}}{\left| \frac{n_{eff} - n_{ext}}{n_{eff} + n_{ext}} \right|^2} = f(\lambda, n_d, d) \quad (10.12)$$

dove, l'indice di rifrazione efficace della fibra ottica n_{eff} è noto pari a 1.4628 a 1310 nm e l'indice di rifrazione del mezzo esterno (aria) è assunto unitario a temperatura ambiente.

In Fig. 10-3 è rappresentato il rapporto $\frac{R_{123}}{R_0}$ in funzione dello spessore, parametrizzato nell'indice di rifrazione del film, a lunghezza d'onda di 1310 nm, considerando come mezzo esterno aria ($n_{ext}=1$)

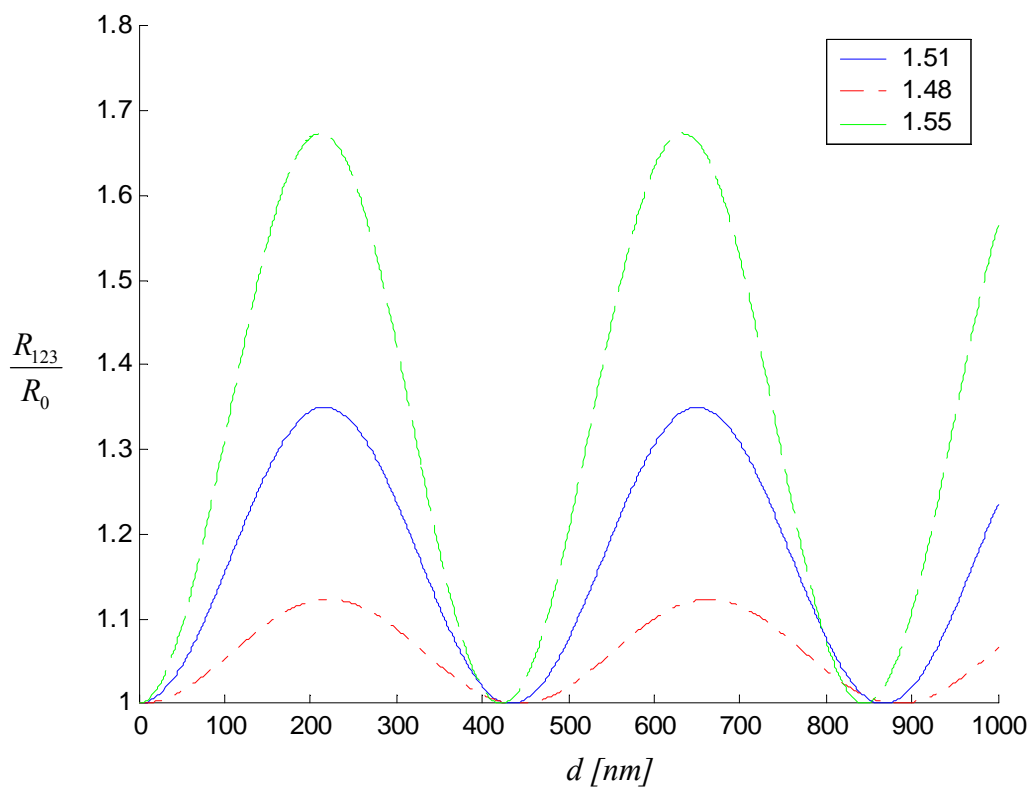


Fig. 10-3 Rapporto $\frac{R_{123}}{R_0}$ a 1310 nm parametrizzato in n_d

In Fig. 10-4 è diagrammata l'intensità in funzione della fase $\Phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}$.

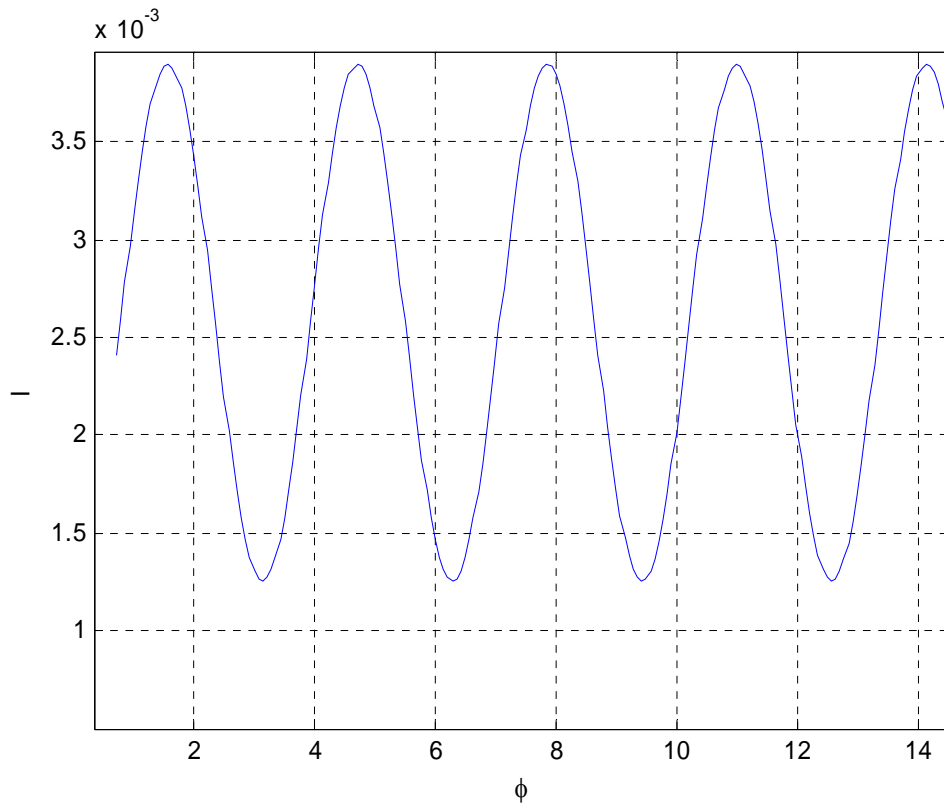


Fig. 10-4 Caratteristica dello strumento Intensità in funzione della fase $\Phi = \frac{2\pi nd}{\lambda}$

Dalla (10.1) è possibile calcolare il massimo spessore di materiale con cui si può operare senza oltrepassare il primo massimo della curva dell'intensità (si veda la Fig. 10-4). Ossia:

$$\frac{2\pi nd}{\lambda} < \frac{\pi}{2} \Rightarrow d < \frac{\lambda}{4n} \Rightarrow d < 216 \text{ nm} \quad (10.13)$$

In Fig. 10-5 si riporta la riflettività all'interfaccia tagliata della fibra prima della deposizione del film, e, dopo la deposizione con una soluzione di LLDPE al 3% in toluene, la riflettività all'interfaccia fibra/film in aria alla stessa temperatura.

Il rapporto $\frac{R_{123}}{R_0}$ è circa 1.19, pertanto dalla Fig. 10-3 si ricava che lo spessore di materiale sulla fibra è di 115 nm.

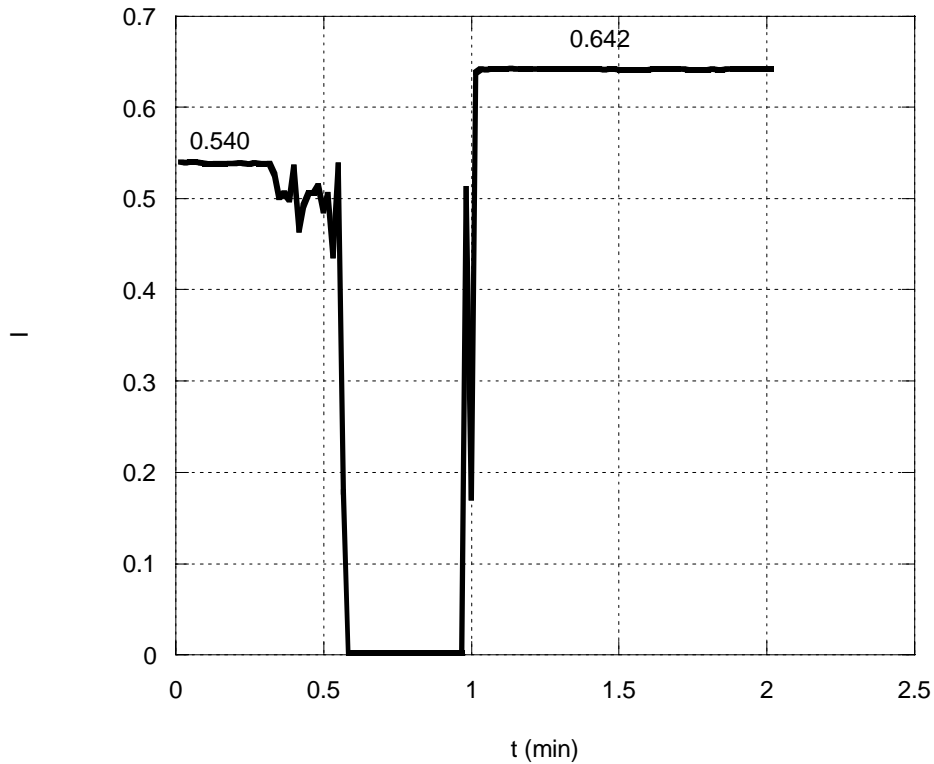


Fig. 10-5 Riflettività dall'interfaccia tagliata della fibra prima della deposizione del film, e, dopo la deposizione di una soluzione al 3%, della riflettività all'interfaccia fibra/film in aria e sempre alla stessa temperatura.

10.3.2 Legame tra la concentrazione e l'indice di rifrazione

L'indice di rifrazione del film polimerico cambia come conseguenza dell'assorbimento del solvente (acqua o etanolo) nello strato sensibile. La correlazione tra la variazione dell'indice di rifrazione e la concentrazione del solvente assorbito nello strato sensibile può essere ricavata a partire dalla legge di Lorenz-Lorentz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3M\varepsilon} \cdot \rho \cdot \beta \quad (10.14)$$

dove ρ è la densità, β la polarizzabilità, N il numero di Avogadro, M il peso molecolare dell'unità polimerica ed ε la costante dielettrica del vuoto. La variazione dell'indice di rifrazione è dovuta all'effetto combinato della variazione di densità e della polarizzabilità; infatti l'assorbimento del solvente determina oltre all'incremento

di densità anche una variazione della polarizzabilità media a causa di specifiche interazioni delle molecole dell'analita.

10.3.3 Descrizione dell'esperimento ottico su LLDPE al 3% in toluene

L'esperimento consiste nella registrazione dell'output del sensore mentre il processo di assorbimento dell'analita promuove un cambiamento dell'indice di rifrazione del layer sensibile. Le misure sono state effettuate immergendo il sensore in un beaker, contenente 50 ml di acqua distillata ed utilizzando come solvente etanolo.

In Fig. 10-6 si riporta l'assorbimento di acqua in 115 nm di film di LLDPE.

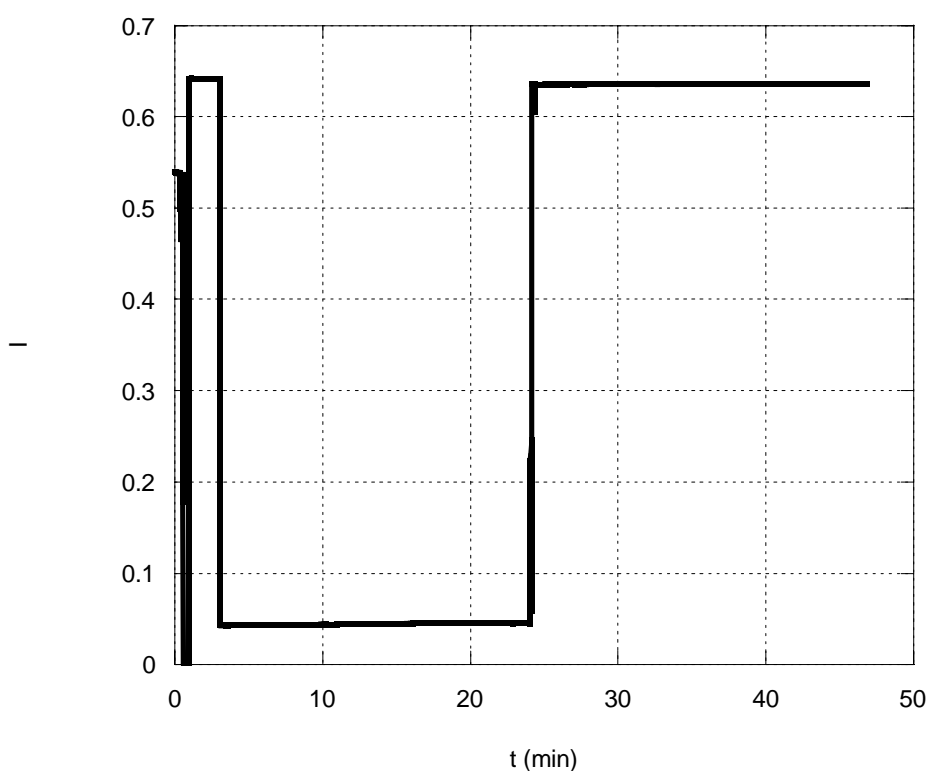


Fig. 10-6 Assorbimento di acqua in LLDPE

Per calcolare l'andamento della riflettività nel transitorio è stato implementato uno script in Matlab che, per ogni fissato istante di tempo, calcola il profilo dell'indice di rifrazione a partire dal profilo di concentrazione attraverso l'equazione empirica

(10.11); riportiamo in Fig. 10-7 l'andamento dell'assorbimento di acqua per uno strato di spessore 118 nm, di diffusività teorica di circa $1.07\text{e-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$.

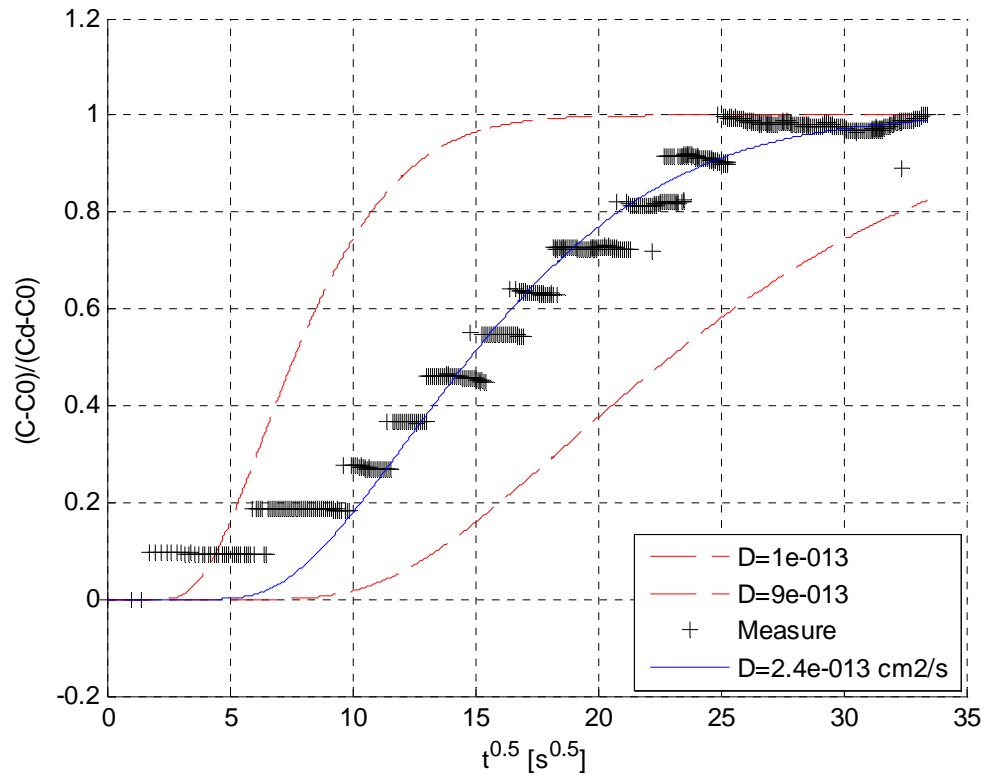


Fig. 10-7 Assorbimento di acqua in LLDPE

Come si osserva il valore sperimentale trovato è $2.4\text{e-}13 \text{ cm}^2/\text{s}$, mentre il valore teorico è $1.07\text{e-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$.

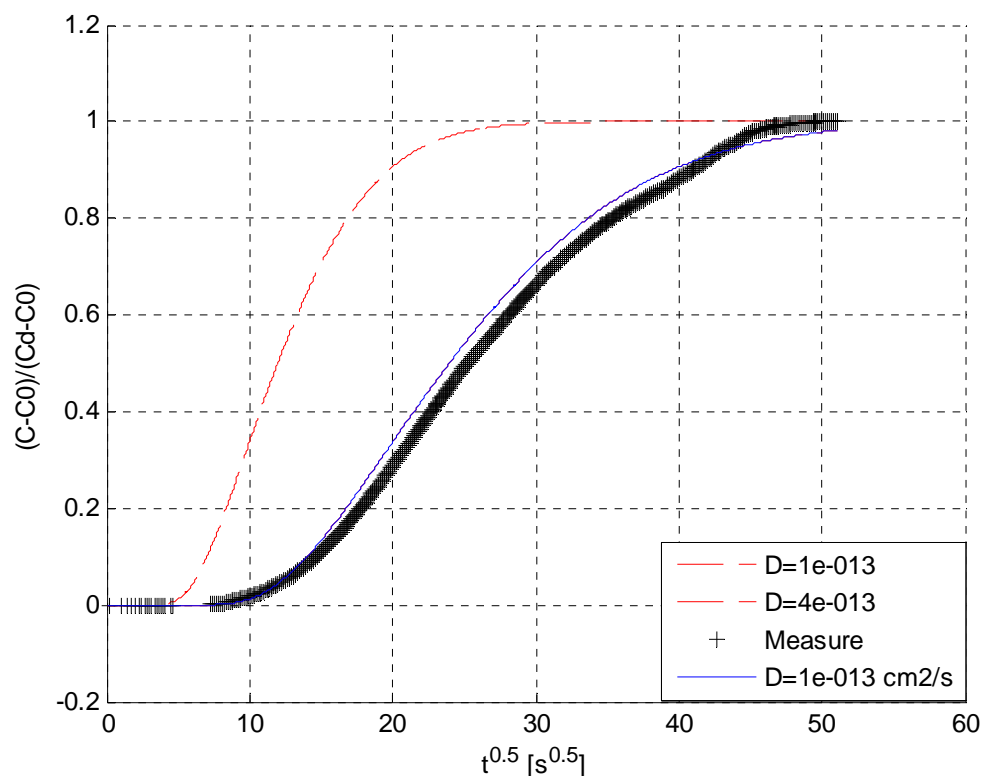


Fig. 10-8 Assorbimento di acqua in LLDPE

In Fig. 10-8 si riporta l'andamento dell'assorbimento di acqua per uno strato di LLDPE di 123 nm di spessore; anche in questo caso, l'ordine di grandezza della diffusività è inferiore al valore di diffusività teorico.

I risultati delle prove in acqua con LLDPE al 3% in toluene sono riportati in Tab. 10-1:

d [nm]	D [cm ² /s]
118	2.40 e-13
123	1.00e-13
180	3.00e-13
60	2.30 e-13

Tab. 10-1 Calcolo della diffusività in acqua del LLDPE al 3%

I risultati delle prove in alcool etilico con LLDPE al 3 in toluene sono riportati in Tab. 10-2:

d [nm]	D [cm ² /s]
98	1.80e-13
220	8.00e-13
180	3.50e-13

Tab. 10-2 Calcolo della diffusività in alcol etilico del LLDPE al 3%

Purtroppo si osserva che pur utilizzando la stessa soluzione di LLDPE al 3% lo spessore di film è diverso.

I diversi valori di diffusività potrebbero essere dovuti alle diverse morfologie del film commerciale e del materiale nanometrico.

Sono state effettuate alcune misure all'AFM e si è osservato che per il film ottenuto sul sensore ha una morfologia sferulitica (Fig. 10-9)

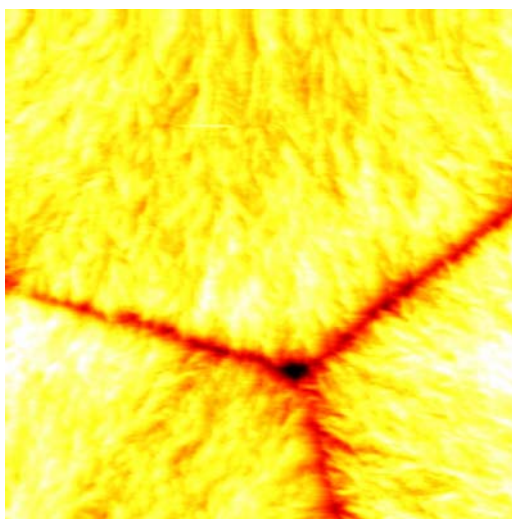


Fig. 10-9 LLDPE al 3% su fibra ottica

Una ulteriore finalità dell'utilizzo di questo sensore è la realizzazione di un sistema ad alta pressione, che usi come fluido di confinamento acqua e che permetta di fare prove di migrazione in fluidi come acqua, alcool ed acido acetico, prove di scalping, prove di assorbimento in pressione ed in temperatura.

Nelle Fig. 10-10 e Fig. 10-11 si riportano alcune immagini del sistema ad alta pressione realizzato.

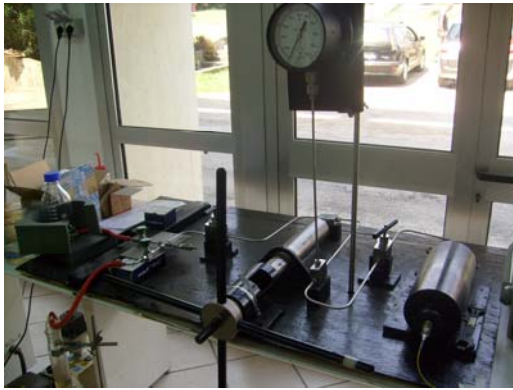


Fig. 10-10 Sistema ad alta pressione cella



Fig. 10-11 Spettrofotometro sistema ad alta pressione

Il sensore è realizzato tagliando la fibra ottica ortogonalmente al suo asse e realizzando un sottile film di materiale polimerico mediante immersione in soluzione del polimero in toluene. L'estremità della fibra su cui è depositato il film polimerico è inserita in un dispositivo metallico chiamato feedthrough, che chiude la cella ad alta pressione. L'altra estremità della fibra è collegata ad uno spettrometro. Con l'ausilio di tale sensore si condurranno, con il sistema ad alta pressione, prove analoghe a quelle effettuate a pressione atmosferica.

Capitolo XI

Preparazione e caratterizzazione di confezioni di carote

11.1 Preparazione di confezioni di carote trattate ad alta pressione

I film commerciali biodegradabili e non, ed i “novel” sono stati adibiti a sacchetti mediante saldatura laterale, presso i laboratori dell’Università di Wageningen (Olanda). All’interno dei sacchetti così preparati sono state adagiate quantità pesate (circa 60 g) di carote tagliate a rondelle, succo di carote e purè di carote. Le confezioni sono state successivamente collocate in cilindri portacampione e posizionate in un sistema ad alta pressione utilizzando come fluido di confinamento acqua (vedi Fig. 11-1 e Fig. 11-2).

Le condizioni di pastorizzazione utilizzate sono:

- Pressione 200 MPa 30-40 °C;
- Pressione 500 MPa 30-40 °C;
- Pressione 700 MPa 30-40 °C.

Le condizioni di sterilizzazione utilizzate sono:

- Pressione 200 MPa 90-110 °C;
- Pressione 500 MPa 90-110 °C;
- Pressione 700 MPa 90-110 °C.



Fig. 11-1 Impianto alta pressione dell'Università di Wageningen



Fig. 11-2 Impianto alta pressione dell'Università di Wageningen

Dopo il trattamento di pastorizzazione, i campioni hanno subito effetti di scalping, mentre, dopo il trattamento di sterilizzazione, hanno mostrato scalping, delaminazione, migrazione, deformazione permanente e cristallizzazione.

11.1.1 Pastorizzazione

Nelle tabelle che seguono si riporta la schematizzazione degli effetti del trattamento di pastorizzazione sui campioni confezionati alle diverse pressioni.

Effetto trattamento di pastorizzazione	Sigla
Scalping	S
Scalping minimo	Sm
Delaminazione	DL
Deformazione permanente	DF
Nessun cambiamento	NC
Ruvido	C

Tab. 11-1 Legenda effetti del trattamento di pastorizzazione

Pressione applicata: 200 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	DF	NC	NC	NC
LLDPE ¹	Sm	S	Sm	NC
PCL/Zein(TPZ)+PCL (60%,40%)/PCL	DL	-	-	NC
PET/LLDPE	NC	S	Sm	NC
PET/PP	DF	NC	NC	NC
Aluminum foil Unilever	DF	NC	NC	NC

Tab. 11-2 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di pastorizzazione alla pressione di 200 MPa

Pressione applicata: 500 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	DF+C	C	-	-
LLDPE ¹	NC	S	-	-
PCL/Zein(TPZ)+PCL (60%,40%)/PCL	-	-	-	-
PET/LLDPE	DF parziale	Sm	-	-
PET/PP	DF	Sm	-	-
Aluminum foil Unilever	DF	NC	-	-

Tab. 11-3 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di pastorizzazione alla pressione di 500 MPa

Pressione applicata: 700 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	DF alto	C minimo	C minimo	C
LLDPE ¹	DFm	S partial	S partial	NC
PCL/Zein(TPZ)+PCL (60%,40%)/PCL	DL	NC	NC	NC
PET/LLDPE	DF parziale	S parziale	S parziale	NC
PET/PP	DF parziale	S parziale	S parziale	NC
Aluminum foil Unilever	DF	NC	NC	NC

Tab. 11-4 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di pastorizzazione alla pressione di 700 MPa

In Tab. 11-2, Tab. 11-3 e Tab. 11-4 si osserva che il trattamento di pastorizzazione del LLDPE con cibo, causa un annerimento del cibo stesso.

¹ Il cibo diventa scuro

11.1.2 Sterilizzazione

Nelle tabelle che seguono si riporta la schematizzazione degli effetti del trattamento di sterilizzazione sui campioni confezionati alle diverse pressioni.

Effetto trattamento di pastorizzazione	Sigla
Scalping	S
Delaminazione	DL
Deformazione permanente	DF
Nessun cambiamento	NC
Cristallizzazione	CR

Tab. 11-5 Legenda effetti del trattamento di sterilizzazione

Pressione applicata: 200 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	S+DF+CR	CR+DF	DF+CR	CR
LLDPE ¹	S	S+DF	DF	NC
PETmet/LLDPE	DF+DL	-	-	DL
PET/LLDPE	S+DF+DL	S+DL+DF	S+DF+DL parziale	NC
PET/PP	S+DF+DL	S+DL+DF	S+DF+DL parziale	NC
Aluminum foil Unilever	DF+DL	DL+DF	-	DL

Tab. 11-6 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di sterilizzazione alla pressione di 200 MPa

Pressione applicata: 500 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	CR	CR	CR	CR
LLDPE ¹	S+DF	S+DF	S+DF	NC
PETmet/LLDPE	DL+DF	-	-	DL
PET/LLDPE	S+DF+DL	S+DF+DL parziale	S+DF+DLm	DLm
PET/PP	DF+DL	S+DL parziale	S+DLm	DLm
Aluminum foil Unilever	-	-	-	DLm

Tab. 11-7 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di sterilizzazione alla pressione di 500 MPa

Pressione applicata: 700 MPa				
	Carote Solide	Purè Carote	Succo Carote	H ₂ O
PLA	CR	CR	CR	CR
LLDPE ¹	DF+S	S+DF	S+DF	DF
PETmet/LLDPE	DF+DL	-	-	DF+DL
PET/LLDPE	DF+DL+S	DF+S+DLm	DF+S+DLm	DF+DLm
PET/PP	DF+S+DLm	DF+S+DLm	S+DF	DF+DL
Aluminum foil Unilever	DF+S+DLm	DF+S+DLm	-	DL+DFm

Tab. 11-8 Caratteristiche dei materiali dopo il trattamento di sterilizzazione alla pressione di 700 MPa

In Tab. 11-6, Tab. 11-7 e Tab. 11-8 si osserva che il trattamento di sterilizzazione del LLDPE con cibo causa un annerimento del cibo stesso; inoltre i film metallizzati, i bilayer e i multistrato subiscono delaminazione e l'effetto combinato pressione temperatura per il PLA ne causa la cristallizzazione.

In Fig. 11-3, Fig. 11-4, Fig. 11-5 e Fig. 11-6 si riportano alcune delle immagini dei sacchetti confezionati, prima e dopo il trattamento:



Fig. 11-3 Multilayer Zeina PCL prima del trattamento



Fig. 11-4 Multilayer Zeina PCL dopo pastorizzazione a 700 MPa



Fig. 11-5 PLA dopo sterilizzazione



Fig. 11-6 PET-PP dopo sterilizzazione a 200MPa

In Fig. 11-7, Fig. 11-8, Fig. 11-9 e Fig. 11-10 riportano alcune immagini delle confezioni aperte e ripulite dal cibo dopo il trattamento di sterilizzazione.



Fig. 11-7 LLDPE sterilizzato scalping



Fig. 11-8 Aluminum foil dopo sterilizzazione



Fig. 11-9 PLA dopo sterilizzazione



Fig. 11-10 PET-PP dopo sterilizzazione

È stata inoltre effettuata una simulazione numerica per investigare l'evoluzione dello stress sul film PET/PP aumentando la pressione da 0 a 8000 bar, usando il modello computazionale agli elementi finiti (ANSYS).

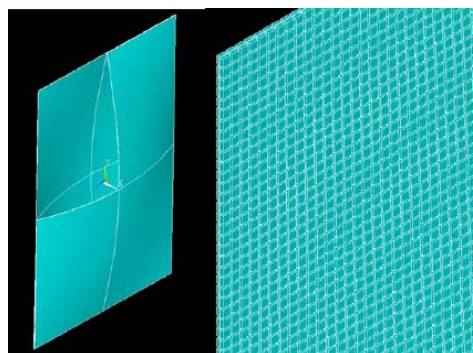


Fig. 11-11 A sinistra si osserva il modello tridimensionale del pacchetto contenente come “food simulant” acqua; a destra costruzione del singolo strato polimerico attraverso gli elementi finiti.

Il “food simulant” che viene utilizzato è acqua, il singolo strato di materiale polimerico viene suddiviso in tante parti secondo la teoria degli elementi finiti (rif. Fig. 11-11).

Dalla Fig. 11-12 si evince che la simulazione evidenzia una maggiore concentrazione dello stress alle pareti del film polimerico; è possibile vedere sia lo stress di shear che lo stress tensile (regioni rosse) ed inoltre deformazioni di micro bending in prossimità della parete del film.

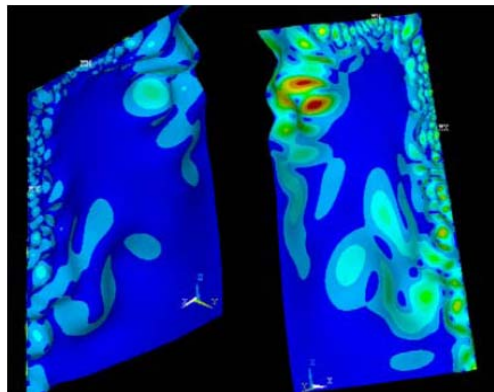


Fig. 11-12 A sinistra si osservano gli stress sulla superficie esterna del polimero a destra invece gli stress sulla superficie interna del polimero

Inoltre, dalla Fig. 11-13, si evince che all'interfaccia tra i due film (PET/PP) sono possibili fenomeni di delaminazione, poiché si osserva che sono distribuiti stress di shear lungo specifici patterns. Gradienti di deformazione appaiono intorno alla regione di giuntura.

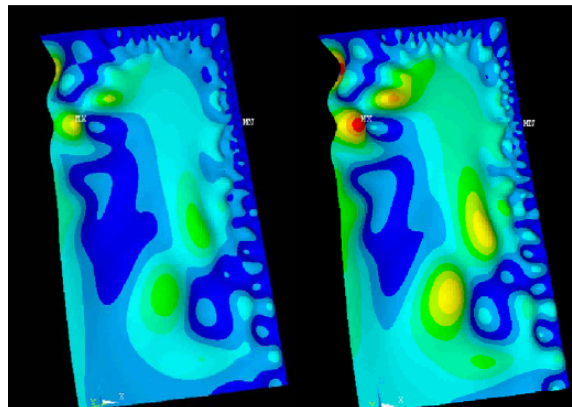


Fig. 11-13 A sinistra si riporta il piano di simmetria, mentre a destra parallelamente al piano di simmetria gradienti di deformazione lungo la giuntura del film.

La simulazione agli elementi finiti rispecchia in modo adeguato quanto riscontrato anche nei film sterilizzati con il cibo, dove le delaminazioni si osservano in particolare all'interfaccia tra i due film.

11.1.3 Risultati sperimentali parziali

Vengono di seguito riportati alcuni risultati dei campioni (confezioni con carote) trattati ad alta pressione e confrontati con i film non trattati e trattati ad alta pressione.

11.1.3.1 Analisi termiche

Il principio di base di queste tecniche è di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata e confrontarlo con il materiale non trattato così da valutare eventuali differenze.

11.1.3.1.1 Campioni pastorizzati

In Fig. 11-14 si riportano le analisi termiche della confezione di LLDPE contenente carote solide, pure di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 30-40 °C.

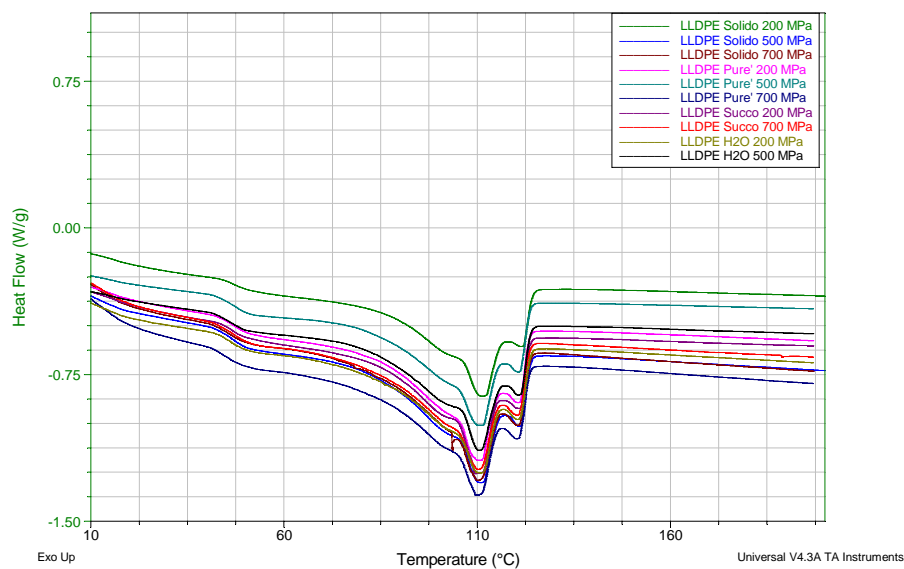


Fig. 11-14 LLDPE con carote solide, pure di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 30-40 °C, confrontato con le confezioni di LLDPE contenenti acqua

In Fig. 11-14 si osserva che i campioni di LLDPE contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alle diverse pressioni, 200, 500 e 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua alle stesse pressioni e temperatura, presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 62 e i 128 °C ed il calore latente di fusione misurato è di 82.27 J/g.

In Fig. 11-15 confrontiamo LLDPE pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa.

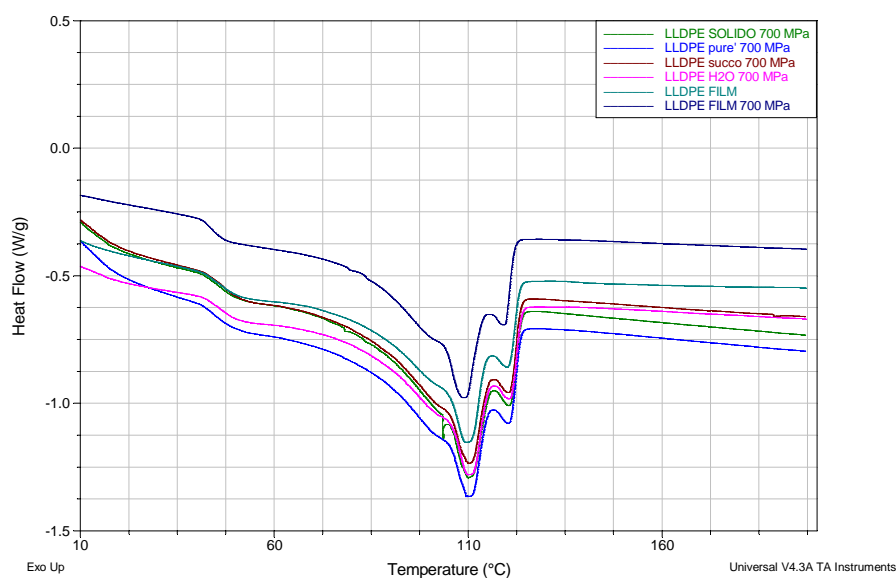


Fig. 11-15 LLDPE pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, confrontato con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa

In Fig. 11-15 si osserva che i campioni di LLDPE contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua trattati alla stessa pressione e temperatura, e con i film non trattato ed il film trattato, presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 62 e i 128 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 83 J/g in media.

In Fig. 11-16 si riportano le analisi termiche della confezione di PLA contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 30-40 °C.

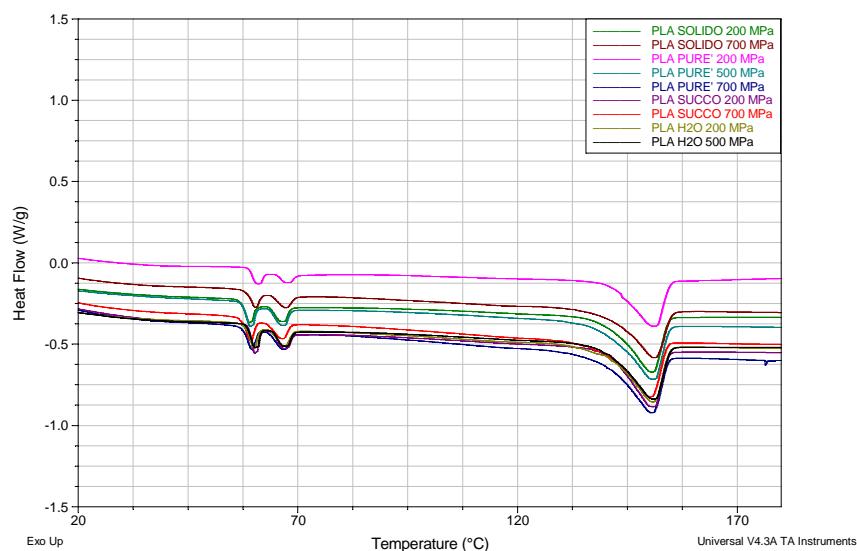


Fig. 11-16 PLA con carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 30-40 °C, confrontato con le confezioni di PLA contenenti acqua

In Fig. 11-16 si osserva che i campioni di PLA contenenti carote solide, pur  di carote e succo di carote, trattati alle diverse pressioni, 200, 500 e 700 MPa e a temperatura 30-40  C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua alle stesse pressioni e temperatura, mostrano un picco esotermico di fusione compreso tra i 125 e i 162  C ed il calore latente di fusione misurato   di circa 17 J/g in media; inoltre sono presenti due picchi di bassa intensit  nell'intervallo di temperatura 50 e 72  C di intensit  variabile.

In Fig. 11-17 confrontiamo PLA pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo di carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa.

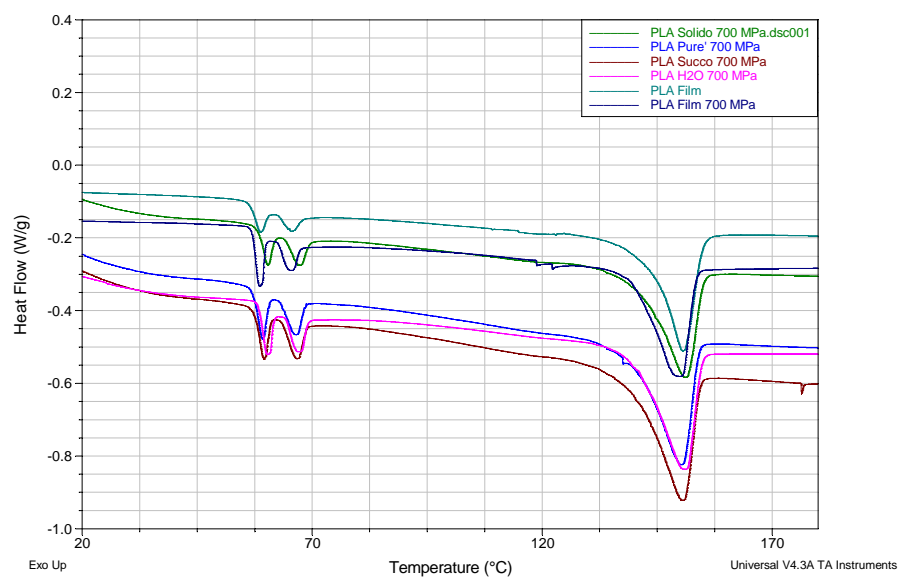


Fig. 11-17 PLA pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, confrontato con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa

In Fig. 11-17 si osserva che i campioni di PLA contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua, trattati alla stessa pressione e temperatura, con il film PLA non trattato e con il film trattato a 700 MPa, presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 125 e i 162 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 17 J/g in media; inoltre sono presenti due picchi di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C di intensità variabile.

In Fig. 11-18 si riportano le analisi termiche della confezione di PET-PP contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 30-40 °C.

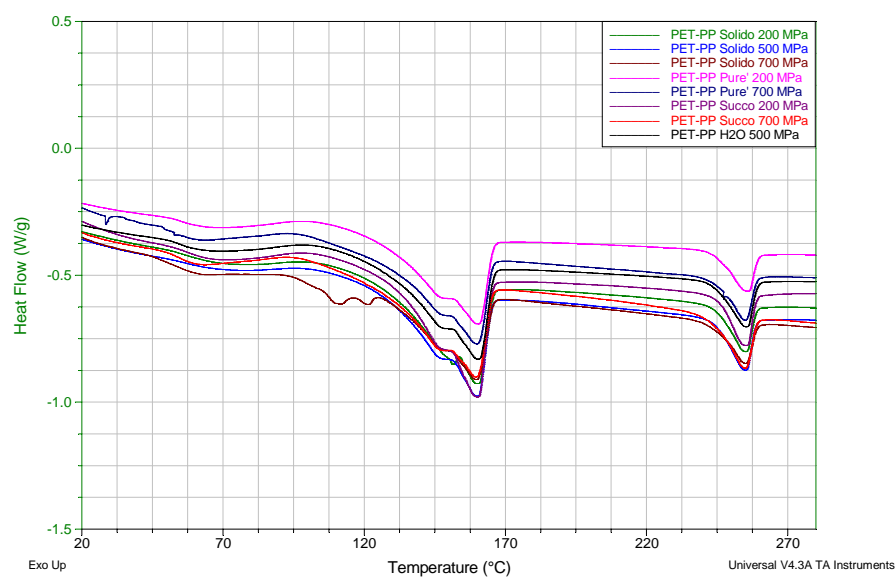


Fig. 11-18 PET-PP con carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 30-40 °C, confrontato con le confezioni di PET-PP contenenti acqua

In Fig. 11-18 si osserva che i campioni di PET-PP contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alle diverse pressioni di 200, 500 e 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua alle stesse pressioni e temperatura, mostrano un picco esotermico di fusione compreso tra i 101 e i 163 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 50 J/g in media; inoltre è presente un picco di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 233 e 264 °C di intensità circa 9 J/g.

In Fig. 11-19 confrontiamo PET-PP pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa.

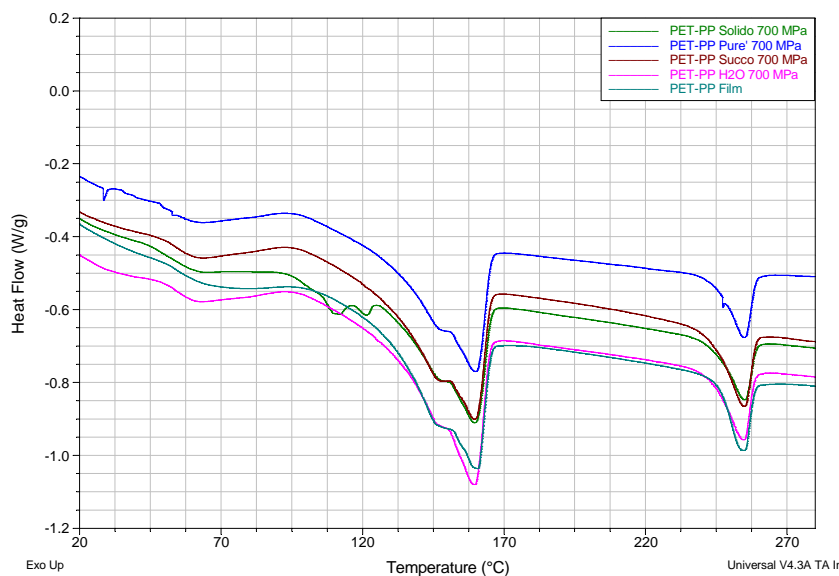


Fig. 11-19 confrontiamo PET-PP pastorizzato solido carote, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 30-40 °C, con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa

In Fig. 11-19 si osserva che i campioni di PET-PP contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua trattati alla stessa pressione e temperatura, con il film PET-PP non trattato, presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 101 e i 163 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 50 J/g in media; inoltre è presente un picco di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 233 e 264 °C di intensità circa 9 J/g.

11.1.3.1.2 Campioni sterilizzati

In Fig. 11-20 si riportano le analisi termiche della confezione di LLDPE contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 90-110 °C.

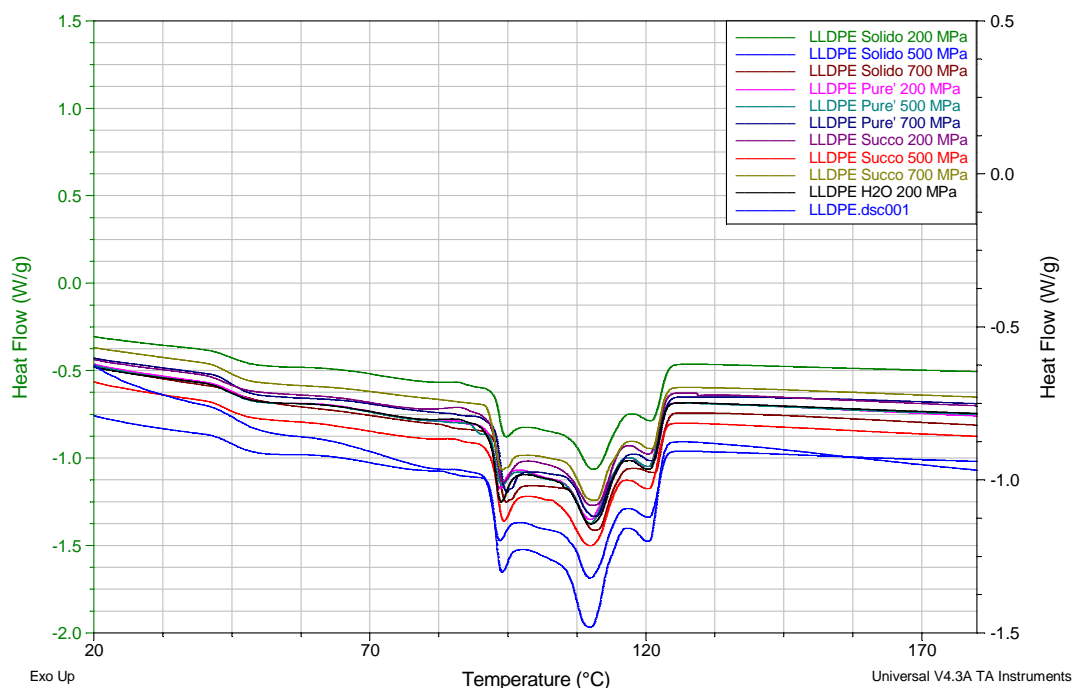


Fig. 11-20 LLDPE con carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 90-110 °C, confrontato con le confezioni di LLDPE contenenti acqua

In Fig. 11-20 si osserva che i campioni di LLDPE contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alle diverse pressioni, 200, 500 e 700 MPa e a temperatura 30-40 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua alle stesse pressioni e temperatura, presentano tutti un picco esotermico di fusione slargato (sono tre picchi uniti tra loro) compreso tra i 62 e i 128 °C.

In Fig. 11-21 si riportano le analisi termiche della confezione del LLDPE contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 90-110 °C.

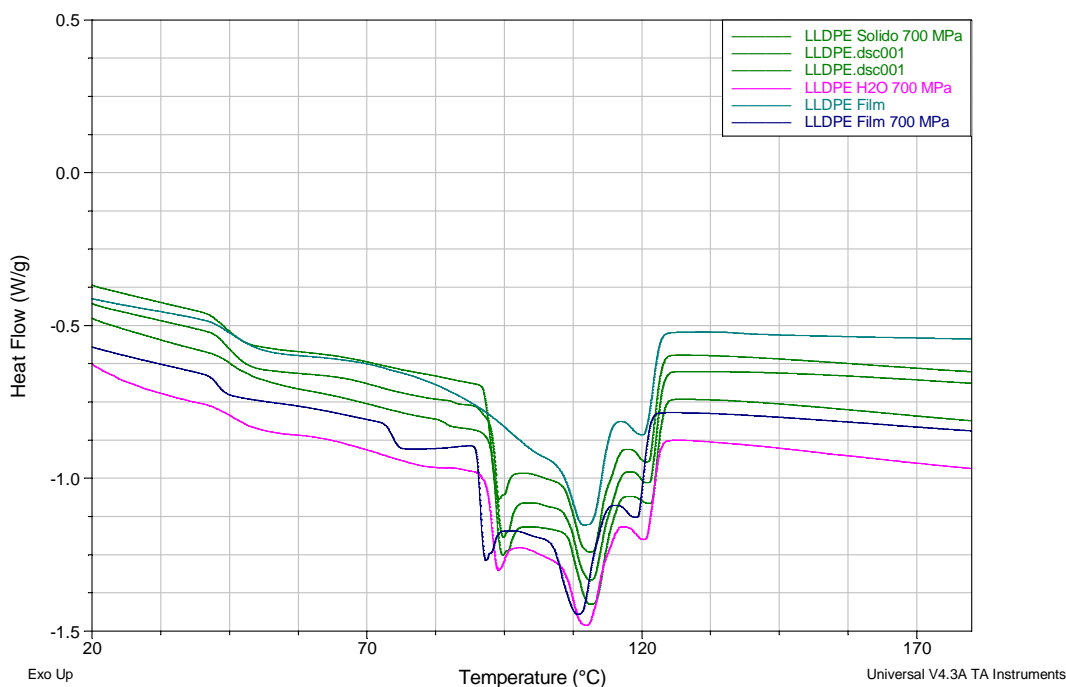


Fig. 11-21 LLDPE sterilizzato solido carote, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 90-110 °C, confrontato con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa

In Fig. 11-21, dal confronto tra i campioni di LLDPE contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 90-110 °C, e i campioni contenenti acqua, trattati alla stessa pressione e temperatura, il film LLDPE non trattato e il film trattato a 700 MPa, si osserva che, mentre i campioni sterilizzati hanno un picco slargato di fusione (sembrano 3 picchi uniti insieme) nell'intervallo di temperatura 60 e i 130 °C, il film non trattato, così come i film pastorizzati, mostrano un picco stretto di fusione tra i 60 e i 130 °C (si veda anche la Fig. 11-22).

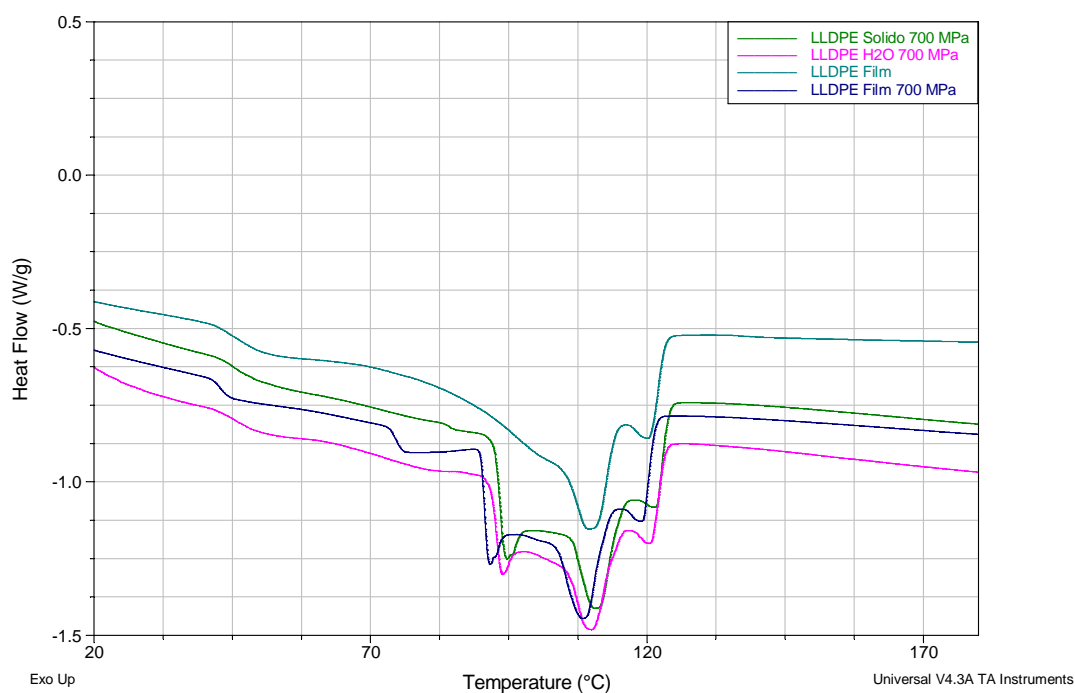


Fig. 11-22 LLDPE sterilizzato solido 700 MPa, LLDPE H₂O 700 MPa, LLDPE film non trattato e LLDPE film sterilizzato a 700 MPa

In Fig. 11-23 si riportano le analisi termiche della confezione di PLA contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 90-110 °C.

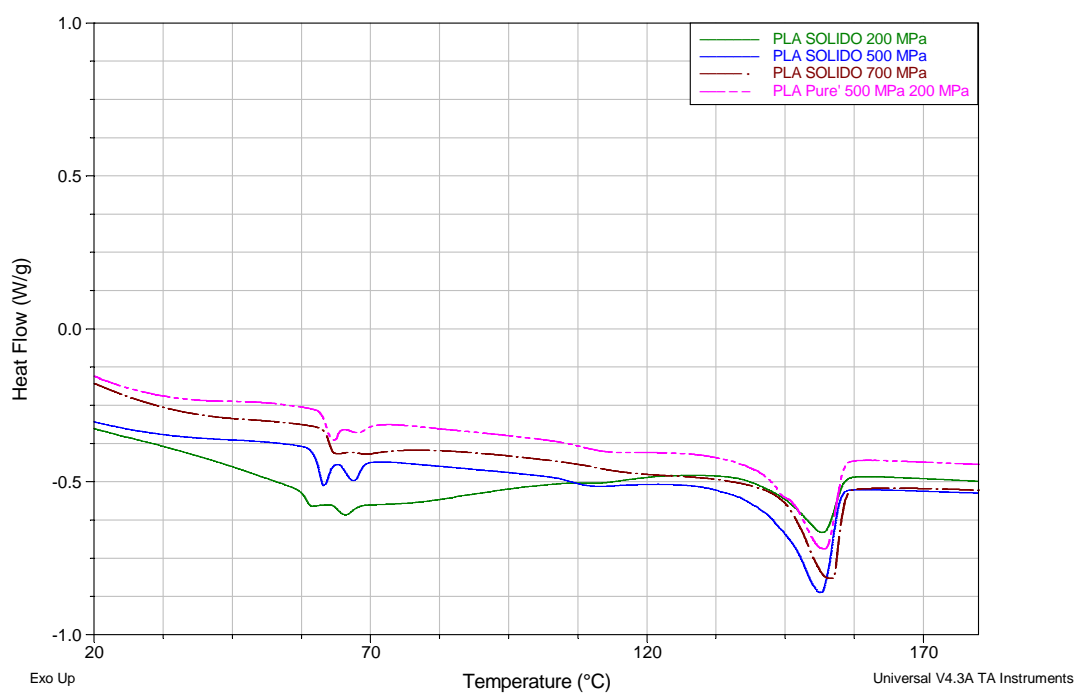


Fig. 11-23 PLA con carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 90-110 °C.

In Fig. 11-23 si osserva che i campioni di PLA contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 90-110 °C, confrontati tra loro presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 125 e i 162 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 17 J/g in media; inoltre sono presenti due picchi di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 50 e 72 °C di intensità variabile.

In Fig. 11-24 si riportano le analisi termiche della confezione di PET-PP contenente carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni ed alla temperatura di 90-110 °C.

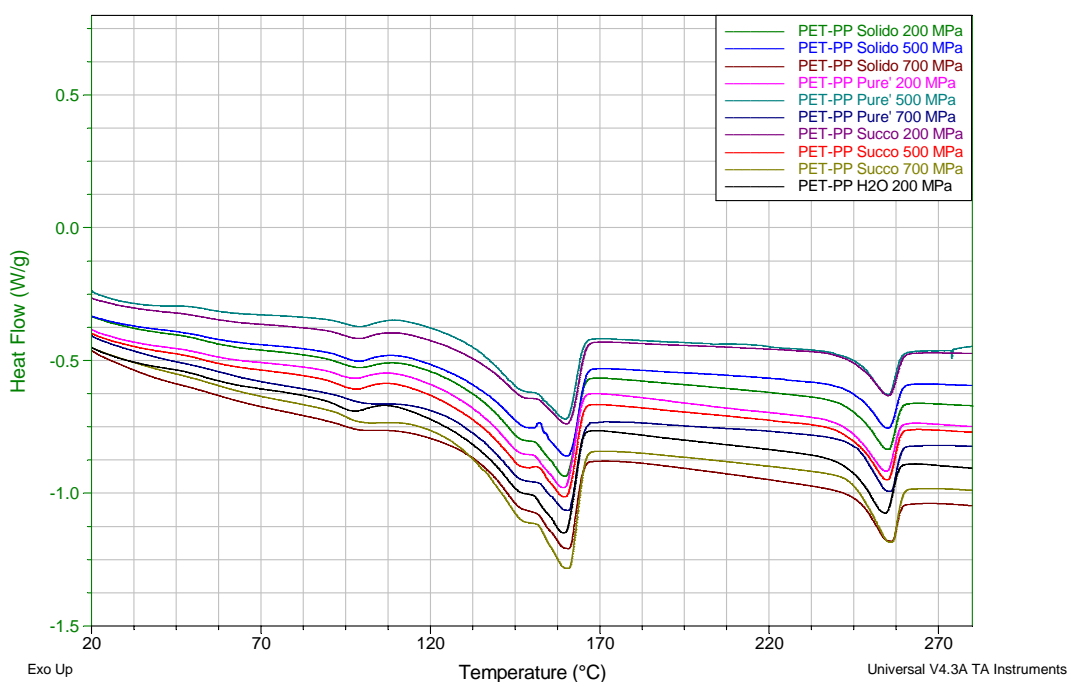


Fig. 11-24 PET-PP con carote solide, purè di carote e succo di carote alle diverse pressioni e a temperatura 90-110 °C, confrontato con le confezioni di PET-PP contenenti acqua

In Fig. 11-24 si osserva che i campioni di PET-PP contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alle diverse pressioni, 200, 500 e 700 MPa e a temperatura 90-110 °C, confrontati tra loro e con i campioni contenenti acqua, alle stesse pressioni e temperatura, mostrano un picco esotermico di fusione compreso tra i 101 e i 163 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 50 J/g in media;

inoltre è presente un picco di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 233 e 264 °C di intensità circa 9 J/g.

In Fig. 11-25 confrontiamo PET-PP pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 90-110 °C, con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa.

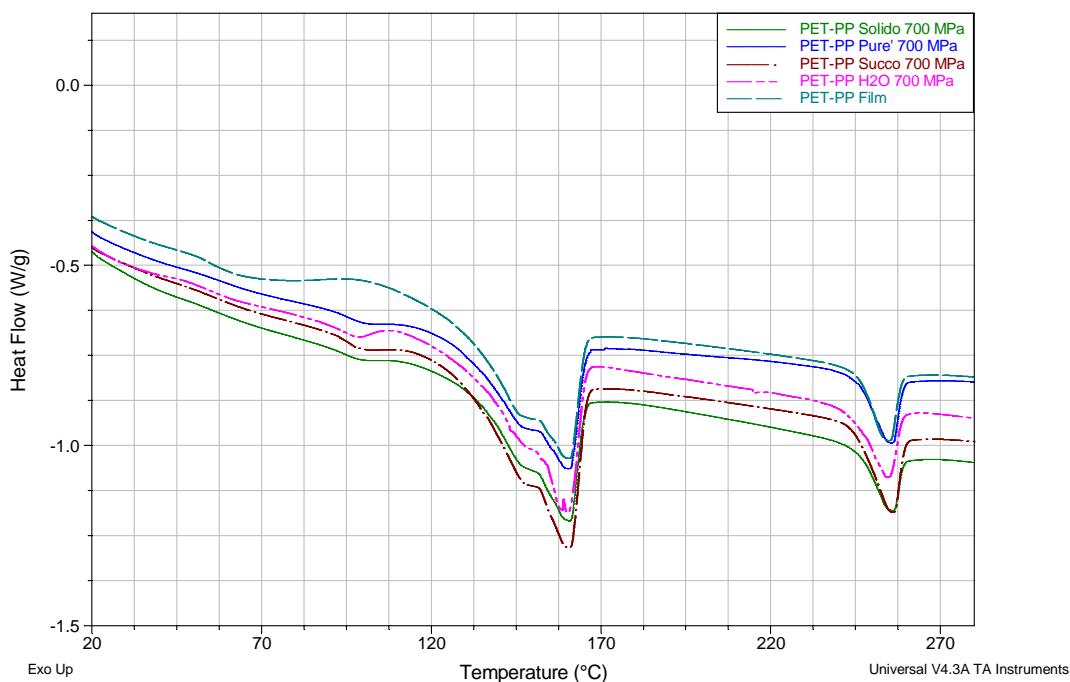


Fig. 11-25 PET-PP pastorizzato con carote solide, purè di carote, succo carote ed acqua, a pressione 700 MPa e temperatura 90-110 °C, confrontato con il film tal quale e il film pastorizzato a 700 MPa

In Fig. 11-25 si osserva che i campioni di PET-PP contenenti carote solide, purè di carote e succo di carote, trattati alla pressione di 700 MPa e a temperatura 90-110 °C, confrontati tra loro, con i campioni contenenti acqua trattati alla stessa pressione e temperatura, con il film PET-PP non trattato, presentano tutti un picco esotermico di fusione compreso tra i 101 e i 163 °C ed il calore latente di fusione misurato è di circa 50 J/g in media; inoltre è presente un picco di bassa intensità nell'intervallo di temperatura 233 e 264 °C di intensità circa 9 J/g.

11.1.3.2 Proprietà barriera

La descrizione quantitativa della diffusione di gas e vapori nel tempo è stata effettuata anche sui materiali trattati al plasma così da confrontare la permeabilità dei materiali trattati e non, per determinare gli effetti del trattamento sugli alimenti della trasmissione di aeriformi attraverso un imballaggio.

I gas utilizzati per determinare la permeabilità dei film scelti sono ossigeno ed anidride carbonica.

In Fig. 11-26 si riporta la permeabilità all'anidride carbonica del LLDPE, confezione con carote solide trattato ad alta pressione ed alta temperatura, alle diverse pressioni (0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 atm) ed alle temperature di 33, 40, 48 °C.

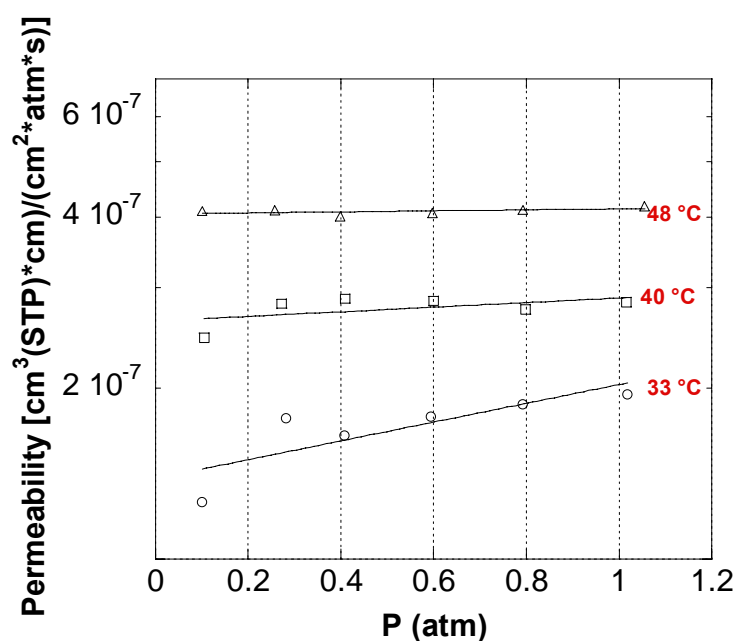


Fig. 11-26 Permeabilità all'anidride carbonica, del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato, alle diverse pressioni (0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 atm) ed alle temperature di 33, 40 e 48 °C.

Dalla Fig. 11-26 si osserva che la permeabilità del campione all'anidride carbonica, decresce al crescere della pressione e della temperatura.

In Fig. 11-27 si riporta la permeabilità all'anidride carbonica del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato confrontato con il film sterilizzato nelle condizioni di pressioni di 700 MPa e alla temperatura tra i 90-110 °C.

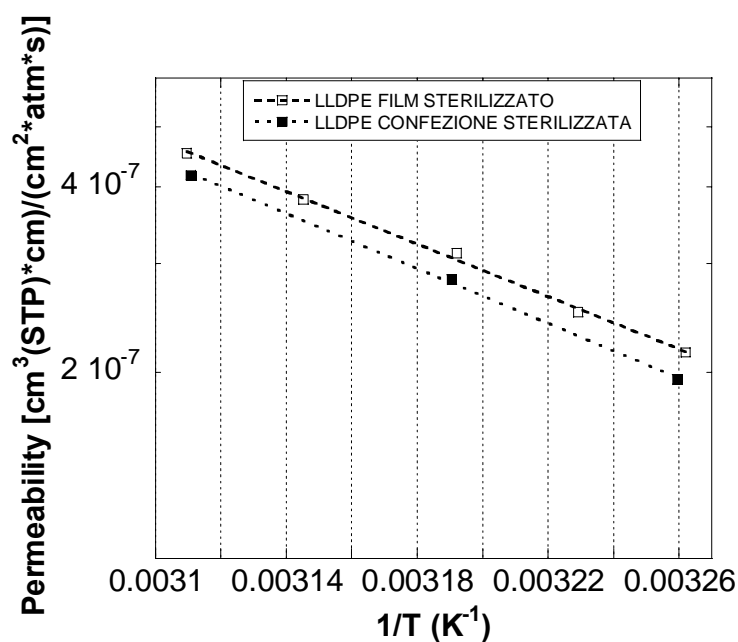


Fig. 11-27 Permeabilità all'anidride carbonica, del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato confrontato con LLDPE film sterilizzato.

Dalla Fig. 11-27 si evince che la permeabilità della confezione trattata diminuisce rispetto al film sterilizzato, così migliorano le proprietà barriera della confezione.

In Fig. 11-28 si riporta la permeabilità all'ossigeno del LLDPE, confezione con carote solide trattato ad alta pressione ed alta temperatura, alle diverse pressioni (0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 atm) ed alle temperature di 33, 40, 48 °C.

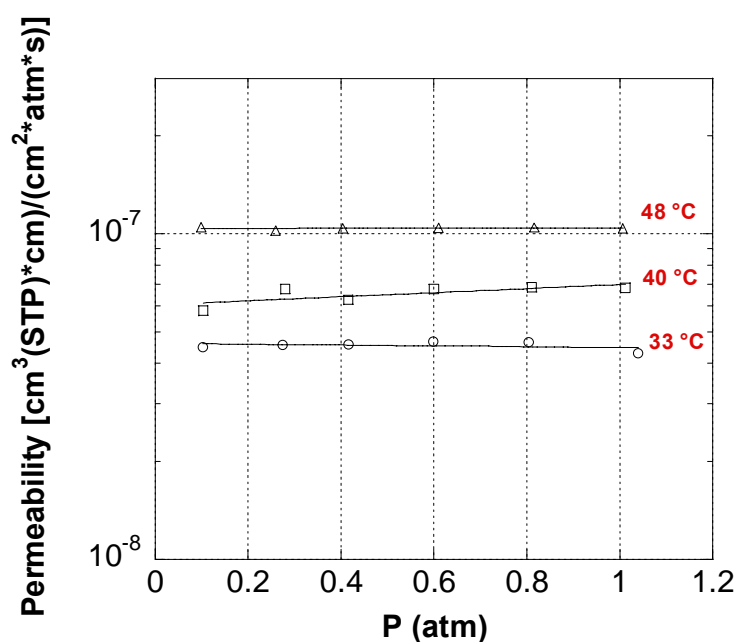


Fig. 11-28 Permeabilità all'ossigeno, del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato, alle diverse pressioni (0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 atm) ed alle temperature di 33, 40 e 48 °C.

Dalla Fig. 11-28 si evince che la permeabilità della confezione cresce al crescere della pressione e della temperatura.

In Fig. 11-29 si riporta la permeabilità all'ossigeno del LLDPE, confezione con carote solide sterilizzato, confrontato con il film sterilizzato nelle condizioni di pressioni di 700 MPa e alla temperatura tra i 90-110 °C.

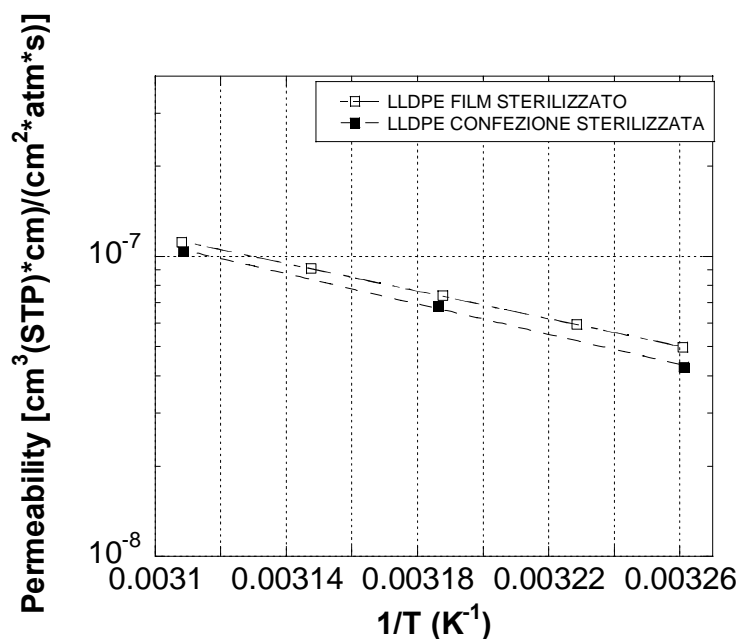


Fig. 11-29 Permeabilità all'ossigeno, del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato confrontato con LLDPE film sterilizzato.

Dalla Fig. 11-29 si evince che la permeabilità della confezione trattata diminuisce rispetto al film sterilizzato, così migliorano le proprietà barriera della confezione.

I valori di permeabilità, alle diverse temperature ed ai diversi gas, del LLDPE confezione con carote solide trattato alla pressione di 700 MPa e a temperatura 90-110 °C, sono riportati in Tab. 11-9.

T	P	CO ₂	CO ₂	O ₂	O ₂
[°C]	[atm]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
33	0.1	1.1526e-06	1.2596e-07	4.9447e-07	4.4804e-08
33	0.3	4.2575e-07	1.7680e-07	4.8481e-07	4.5505e-08
33	0.4	3.9099e-07	1.6490e-07	4.5335e-07	4.5646e-08
33	0.6	3.8406e-07	1.7799e-07	4.8752e-07	4.6647e-08
33	0.8	3.9046e-07	1.8716e-07	4.2526e-07	4.6437e-08
33	1	4.0700e-07	1.9487e-07	4.5144e-07	4.2806e-08

T	P	CO₂	CO₂	O₂	O₂
[°C]	[atm]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]	[cm ² /s]	[(cm ³ (STP)*cm)/(cm ² *s*atm)]
40	0.1	3.9580e-07	2.4520e-07	2.7723e-07	5.8024e-08
40	0.3	4.9043e-07	2.8142e-07	5.7627e-07	6.7684e-08
40	0.4	5.0614e-07	2.8721e-07	3.0693e-07	6.2607e-08
40	0.6	4.7692e-07	2.8443e-07	5.5519e-07	6.7551e-08
40	0.8	5.3232e-07	2.7472e-07	5.2119e-07	6.8309e-08
40	1	4.7677e-07	2.8309e-07	5.7192e-07	6.8196e-08
48	0.1	4.3730e-07	4.0923e-07	7.1386e-07	1.0468e-07
48	0.3	5.5402e-07	4.1069e-07	7.3044e-07	1.0217e-07
48	0.4	5.7238e-07	4.0110e-07	6.3037e-07	1.0391e-07
48	0.6	6.0067e-07	4.0659e-07	6.0448e-07	1.0415e-07
48	0.8	6.0962e-07	4.1111e-07	5.9463e-07	1.0444e-07
48	1	5.7871e-07	4.1716e-07	6.5100e-07	1.0402e-07

Tab. 11-9 Permeabilità e diffusività a gas del LLDPE confezione con carote solide sterilizzato

Conclusioni

Di seguito si riassumono gli obiettivi di questo lavoro di tesi e i risultati delle misure effettuate.

- 1) *Caratterizzazione delle proprietà di trasporto di film commerciali per il packaging alimentare, biodegradabili e non, sia dei campioni tal quali, che di quelli trattati al plasma e ad alta pressione (700 MPa), sia a temperatura ambiente (pastorizzazione, 30-40 °C) che ad alta temperatura (sterilizzazione, 90-110 °C).*

Dalle misure effettuate è scaturito che le proprietà barriera dei campioni trattati al plasma ed ad alta pressione non differiscono da quelle dei campioni non trattati; mentre sono stati riscontrati effetti di delaminazione a causa dell'azione combinata di pressione e temperatura.

- 2) *Caratterizzazione delle proprietà di trasporto di confezioni di film commerciali biodegradabili e non, con carote solide, purè di carote e succo di carote.*

Le confezioni così preparate sono state trattate alle seguenti pressioni e temperature:

- 200 MPa 30-40 °C
- 500 MPa 30-40 °C
- 700 MPa 30-40 °C
- 200 MPa 90-110 °C
- 500 MPa 90-110 °C
- 800 MPa 90-110 °C

I risultati ottenuti per le confezioni trattate ad alta pressione e alta temperatura hanno mostrato scalping, effetti di migrazione, delaminazione degli strati di film polimerico, deformazioni permanenti.

È stata condotta anche una simulazione numerica per investigare l'evoluzione dello stress sul film PET/PP aumentando la pressione da 0 a 8000 bar, usando il modello computazionale agli elementi finiti (ANSYS) e come food simulant acqua. La simulazione ha reso possibile l'osservazione sia dello stress di shear

che dello stress tensile ed ha evidenziato una maggiore concentrazione dello stress alle pareti del film polimerico. Si è inoltre riscontrata la possibilità di avere fenomeni di delaminazione all'interfaccia tra i due film (PET/PP), poiché si osserva che sono distribuiti stress di shear lungo specifici patterns. La simulazione numerica è in perfetto accordo con i risultati ottenuti, infatti le delaminazioni dei campioni sono evidenti proprio all'interfaccia tra i due film. Dopo la caratterizzazione delle proprietà di trasporto di questi materiali, si procederà alla scelta di nuovi materiali, che possano resistere all'effetto combinato pressione-temperatura.

- 3) *Caratterizzazione delle proprietà di trasporto dei “novel” film fatti di Zeina-PCL, completamente biodegradabili, che combinano le proprietà della Zeina con quelle del PCL.*
- 4) *Sviluppo di modelli matematici per la descrizione della termodinamica di assorbimento e le proprietà di trasporto di massa di sostanze a basso peso molecolare nei materiali per il packaging.*

Tali modelli e tool matematici saranno utilizzati per predire le proprietà barriera (solubilità, diffusività, permeabilità) dei materiali per il packaging alimentare trattati ad alta pressione.

- 5) *Sviluppo di un rifrattometro in fibra ottica basato sul principio della rifrazione di Fresnel al fine di monitorare la variazione di indice di rifrazione come parametro nell'assorbimento di un solvente in un film polimerico.*

La discontinuità dell'indice di rifrazione all'interfaccia fibra-film genera una riflessione della potenza incidente all'interfaccia, la cui intensità è strettamente legata alla lunghezza d'onda di operazione, all'indice di rifrazione della fibra, allo spessore e all'indice di rifrazione del mezzo esterno. In particolare si è interessati a monitorare le variazioni di indice di rifrazione del film LLDPE, all'avanzare del processo di assorbimento di un analita presente nel mezzo esterno (aria, acqua ed etanolo) a temperatura costante.

Un'ulteriore applicazione del rifrattometro in fibra ottica è la realizzazione di un sistema ad alta pressione, che usi come fluido di confinamento acqua e che permetta di fare prove di migrazione in fluidi come acqua, alcool ed acido acetico, prove di scalping, prove di assorbimento in pressione ed in temperatura.

Ulteriori sviluppi futuri:

- ✓ trovare un materiale che resista al trattamento pressione-temperatura, caratterizzarlo e trattarlo;
- ✓ migliorare le proprietà dei “novel” film, per utilizzarli anche nei trattamenti di alta pressione e temperatura senza effetti di delaminazione;
- ✓ verificare le ipotesi sugli spessori dei film fatte per il sensore in fibra, conducendo prove al variare della temperatura e della lunghezza d’onda. Inoltre, visti i risultati di diffusività ottenuti ($2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$), molto bassi per LLDPE, verificare se tali valori sono dovuti all’uso di un film di materiale completamente cristallino, effettuando misure su un materiale completamente amorfo come il polistirene atattico.
- ✓ applicare i modelli matematici sviluppati per descrivere le proprietà delle confezioni food.